ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 1ER OCTOBRE 1956.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **André Danjon** signale à l'Académie la présence des Membres suivants du Comité international des Poids et Mesures : MM. **Gino Cassinis**, Correspondant de l'Académie, Recteur du « Politecnico » de Milan, **Richard Vieweg**, Président de la « Physikalisch-technische Bundesanstalt » de Braunschweig, **Allen Astin**, Directeur du « National Bureau of Standards », à Washington, **Henry Barrell**, Superintendant de la Division de Métrologie du « National Physical Laboratory », de Teddington, **Grégoire Bourdoun**, Vice-président du Comité des Normes, des Mesures et Instruments de mesure, à Moscou, **Norman Abraham Esserman**, Chef de la Division de Métrologie du « National Standard Laboratory », à Sydney, **Leslie Ernest Howlett**, Directeur de la Division de Physique appliquée du « National Research Council », à Ottawa, **Célestin Kargatchin**, Chef de section honoraire du Ministère du Commerce, à Zagreb, **José Otero**, Directeur de l'Institut d'Optique « Daza de Valdès », à Madrid, **Joseph Stulla-Götz**, Conseiller supérieur au Bureau fédéral des Poids et Mesures et d'Arpentage, à Vienne, **Yrjõ Väisälä**, Professeur à l'Université de Turku, **Ziro Yamauti**, Professeur à l'Université de Tokyo. M. le Président leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

MÉCANIQUE STATISTIQUE. — *Intégrales aléatoires de l'équation de la diffusion.* Note de M. **Joseph Kampé de Fériet**.

On étudie les propriétés statistiques des intégrales lorsque la vitesse du fluide diffusant est une variable aléatoire.

1. Considérons l'équation de la diffusion dans un fluide se mouvant par tranches parallèles :

$$\frac{\partial s}{\partial t} - \frac{\partial^2 s}{\partial x^2} = -\frac{\partial}{\partial x}(us); \qquad (1)$$

t désigne le temps, x l'abscisse de la tranche, $s(x, t)$ la concentration de la matière diffusée, $u(x, t)$ la vitesse du fluide [1]. Supposons u constante ; on sait que (1) se ramène alors à l'équation de la chaleur par la transformation :

$$s(x, t) = S(x, t) \exp\left[\frac{u}{2}x - \frac{u^2}{4}t\right].$$

Donnons-nous une concentration $f(x)$ à l'instant $t = 0$, satisfaisant les conditions : (*a*) $f(x) \geq 0$; (*b*) il existe un $c \geq 0$ tel que $e^{-cx^2} f(x) \in L(-\infty, +\infty)$; nous déduisons d'un résultat classique de l'équation de la chaleur que

$$(2) \quad \begin{cases} s(x, t, u) = \displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} k(x-\xi, t) \exp\left[\frac{u}{2}(x-\xi) - \frac{u^2}{4}t\right] f(\xi)\, d\xi, \\ k(x, t) = (4\pi t)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{x^2}{4t}}. \end{cases}$$

définit, quelle que soit la constante u, une intégrale de (1) dans la bande

$$B = \left\{ (x, t) : -\infty < x < +\infty,\ 0 < t < \frac{1}{4c} \right\}.$$

telle que

$$\lim_{t \to +0} s(x, t, u) = f(x) \qquad \text{presque partout.}$$

En transposant à s les théorèmes d'unicité de l'équation de la chaleur [2], on peut d'ailleurs établir facilement des conditions suffisantes pour que l'intégrale (2) soit unique.

2. Supposons maintenant que la vitesse u, au lieu d'être une *constante donnée*, soit une *variable aléatoire* ; (2) définit alors une *concentration aléatoire*. En effet lorsque $u = u(\omega)$ est une fonction mesurable sur un espace de probabilité $(\Omega, \mathcal{S}, \mu)$, il est clair que $s[x, t, u(\omega)]$ est, pour chaque $(x, t) \in B$, une fonction mesurable de ω. Nous nous proposons d'indiquer quelques propriétés statistiques de la concentration aléatoire. Désignons par $\mathcal{F}(\alpha)$ la fonction de répartition de $u/2$

$$\text{Prob}[u < 2\alpha] = \mathcal{F}(\alpha)$$

et posons

$$(3) \qquad \psi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\alpha x - \alpha^2 t}\, d\mathcal{F}(\alpha),$$

on voit aisément que, quelle que soit $\mathcal{F}$, ψ est définie et continue dans le demi-plan $D = \{(x, t) : -\infty < x < +\infty,\ 0 < t < +\infty\}$ et que

$$(4) \qquad 0 \leq \psi(x, t) \leq e^{\frac{x^2}{4t}}.$$

La *concentration moyenne* est définie par

$$\bar{s}(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} s(x, t, 2\alpha)\, d\mathcal{F}(\alpha).$$

En remplaçant $s(x, t, 2\alpha)$ par son expression (2), puis en intervertissant les les intégrations, on obtient formellement

$$(5) \qquad \bar{s}(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} k(x-\xi, t)\,\psi(x-\xi, t)\,f(\xi)\,d\xi.$$

Mais pour que ce calcul soit légitime, il faut pouvoir prouver que cette intégrale est finie. *Or, bien que les conditions* (*a*) *et* (*b*) *suffisent à garantir l'existence de tout échantillon de la concentration aléatoire dans la bande* B, *il se peut que la concentration moyenne ne soit définie que dans une bande* $B_1 \subset B$*;* en voici un exemple :

Théorème 1. — *Soit u une variable aléatoire normale, telle que* $\bar{u} = 0$, $\bar{u}^2 = \sigma^2$*; désignons par* $U(x, t)$ *l'intégrale de l'équation de la chaleur, définie dans* B, *telle que :* $\lim_{t \to +0} U(x, t) = f(x)$*; la concentration moyenne n'est définie que dans la bande* $B_1 = \{(x, t) : -\infty < x < +\infty,\ 0 < t < a\}$, $a = (1/\sigma^2)\left[\sqrt{1+(\sigma^2/2c)} - 1\right]$*; en tout point de* B_1, *on a*

$$(6) \qquad \bar{s}(x, t) = U\left[x, t\left(1 + \frac{\sigma^2}{2}t\right)\right].$$

En effet, *u* suivant la loi de Laplace-Gauss, on a

$$\psi(x, t) = \left(1 + \frac{\sigma^2}{2}t\right)^{-\frac{1}{2}} \exp \frac{\sigma^2 x^2}{8\left(1 + \frac{\sigma^2}{2}t\right)}$$

d'où

$$(7) \qquad k(x, t)\,\psi(x, t) = k\left[x, t\left(1 + \frac{\sigma^2}{2}t\right)\right],$$

La formule (6) résulte alors du rapprochement de la formule de Poisson :

$$U(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} k(x-\xi, t)\,f(\xi)\,d\xi$$

et de la formule (5) transformée grâce à (7).

Comme U peut cesser d'exister pour $t = 1/4c$ [par exemple, si $f(x) = e^{cx^2}$ on a $U(x, t) = (1-4ct)^{-1/2} \exp(cx^2/(1-4ct))$], il est clair que $\bar{s}$, définie par (6) n'existe que dans $B_1 \subset B$; notons que, quand σ croît de zéro à $+\infty$, *a* décroît de $1/4c$ à zéro ; en prenant la variance de *u* assez grande, on peut donc toujours rendre la bande B_1, aussi étroite qu'on le veut.

Cette remarque met en lumière une difficulté, que l'on oublie parfois, quand, par exemple, dans la théorie de la turbulence, on parle de propriétés statistiques d'intégrales aléatoires des équations de Navier : l'existence d'un *mouvement aléatoire* dans un domaine de l'espace-temps ne garantit pas, *ipso facto*, l'existence d'un *mouvement moyen* dans le même domaine.

3. Pour être certain que la concentration moyenne existe dans le même domaine que la concentration aléatoire il faut imposer des conditions plus sévères à la concentration initiale ; par exemple :

THÉORÈME 2. — *Si la masse totale de matière est finie :*

$$(c)\qquad \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\,dx = \mathrm{M},$$

la concentration aléatoire et la concentration moyenne existent toutes deux dans le demi-plan D *; plus généralement le moment d'ordre n :*

$$\Gamma(x_1, t_1, \ldots, x_n, t_n) = \int_{-\infty}^{+\infty}\left[\prod_{j=1}^{j=n} s(x_j, t_j, 2\alpha)\right] d\mathcal{F}(\alpha)$$

est défini pour tout ensemble $(x_j, t_j) \in \mathrm{D}$ *par*

$$(8)\qquad \Gamma = \int\cdots\int_{-\infty}^{+\infty}\left[\prod_{j=1}^{j=n} k(x_j - \xi_j, t_j) f(\xi_j)\right] \times \psi(x_1 + \ldots + x_n - \xi_1 \ldots - \xi_n, t_1 + \ldots + t_n)\, d\xi_1 \ldots d\xi_n.$$

Pour démontrer l'existence de $\bar{s}$, il suffit de remarquer que, en vertu de (4) : $0 \leq k(x, t)\psi(x, t) \leq (4\pi t)^{-1/2}$; l'intégrale (5) satisfait donc à :

$$0 \leq \bar{s}(x, t) \leq (4\pi t)^{-\frac{1}{2}}\mathrm{M};$$

(8) se démontre de la même manière.

(1) On suppose que, par un choix convenable des unités, le coefficient (constant) de diffusion moléculaire est rendu égal à 1.

(2) *Voir* A. TYCHONOFF, *Math. Sbornik*, 42, 1935, p. 199-216; J. L. B. COOPER, *J. London Math. Soc.*, 1950, p. 173-180; J. KAMPÉ DE FÉRIET, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1527; pour le cas des intégrales positives de l'équation de la chaleur, qui correspond à celui de notre problème, *voir* spécialement D. V. WIDDER, *Trans. Amer. Math. Soc*, 55, 1944, p. 85-95.

EMBRYOLOGIE. — *Sur les relations entre le grand axe de l'utérus et le plan de symétrie bilatérale chez l'embryon de souris.* Note de M. **PAUL ANCEL**, et Mme **MARYSE REYSS-BRION**.

Dans la très grande majorité des cas, le plan de symétrie bilatérale de l'embryon de Souris est perpendiculaire au grand axe de l'utérus comme chez les Oiseaux et les Reptiles.

Les souris chez lesquelles nous avons étudié les relations entre le plan de symétrie bilatérale de l'embryon et le grand axe de l'utérus ont été sacrifiées exactement huit jours après l'accouplement, les femelles étant isolées dès que la présence d'un bouchon vaginal était constatée. L'utérus prélevé est épinglé sur fond de liège dans un cristallisoir renfermant de

l'alcool à 95°. Les dilatations utérines sont ouvertes au plus tôt 1 h après mise en alcool. Après ce temps, les fibres musculaires sont en effet suffisamment durcies pour que leur section ne risque pas d'entraîner un déplacement même léger de l'embryon. Les cornes utérines sont orientées : le côté ovarien à la gauche de l'observateur et le côté cloacal à droite. Le meso qui rattache l'utérus à la paroi abdominale et qui a été sectionné pour prélever cet organe est appliqué contre le liège. Une petite ouverture est pratiquée dans la paroi de chaque renflement embryonnaire sur la face opposée au meso. Dans ces conditions, l'embryon présente à l'observateur sa face ventrale recouverte par l'amnios. On note son orientation exacte et on le dégage ensuite un peu plus de l'utérus pour compter les somites.

En très grande majorité, les 249 embryons examinés possédaient de 5 à 7 somites, mais certains d'entre eux ont montré des variations allant de 0 à 11 somites.

Les différentes orientations du plan de symétrie bilatérale peuvent être divisées en deux groupes suivant que ce plan est perpendiculaire ou parallèle au grand axe de l'utérus, avec des écarts ne dépassant pas 45°. Nous avons observé 209 cas de perpendicularité (83,8 %) et seulement 40 cas de parallélisme (16 %). Les résultats sont sensiblement les mêmes pour les deux cornes :

— Corne droite : 122 embryons, 85,3 % de cas de perpendicularité;

— Corne gauche : 127 embryons, 82,6 % de cas de perpendicularité.

Comme comparaison avec l'œuf des Oiseaux nous rappellerons que l'un de nous (1) a obtenu après examen de 5 000 œufs de Poule des résultats très voisins de ceux que nous venons de signaler chez la Souris. Les cas de perpendicularité s'élevaient en effet à 87,8 % et ceux de parallélisme à 12,1 %. Chez le Lézard, Clavert et Zahnd (2) n'ont observé qu'un cas de parallélisme contre 63 de perpendicularité.

Les recherches d'Ancel et Vintemberger (3) sur le déterminisme de la symétrie bilatérale chez les Amphibiens ont permis pour expliquer ces résultats de formuler l'hypothèse suivante : Les rapports entre le plan de symétrie bilatérale et le grand axe des conduits génitaux sont dus à un facteur agissant sur l'œuf fécondé avant sa division en deux blastomères, l'œuf se trouvant par conséquent encore dans la trompe.

Ces auteurs ont en effet expérimentalement démontré que :

1° Le facteur déterminant de la symétrie bilatérale chez les Amphibiens est la rotation de symétrisation, phénomène constant consécutif à l'activation, faisant suite à l'expulsion du deuxième globule polaire et précédant la division de l'œuf en ses deux premiers blastomères;

2° Cette rotation de symétrisation consiste essentiellement en un déplacement du cortex ovulaire sur la masse centrale immobile;

3° L'orientation du plan de symétrie bilatérale est déterminée par la direction du plan méridien dans lequel a lieu cette rotation et l'axe dorso-ventral par le sens dans lequel elle s'exécute;

4° La direction et le sens de la rotation de symétrisation peuvent être déterminés par la forme de l'œuf avant fécondation, par le spermatozoïde et par divers facteurs après pénétration du spermatozoïde dans l'œuf, mais avant le début de sa division en deux blastomères (pression, inclinaison, rotation de l'œuf);

5° Ces facteurs n'ont plus aucune action sur l'orientation du plan de symétrie bilatérale s'ils sont mis en œuvre après l'apparition du premier sillon de segmentation.

L'action de la rotation expérimentale de l'œuf fécondé indivis sur l'orientation du plan de symétrie bilatérale a été confirmée par Ginzburg (4) sur des œufs d'esturgeon. Cette rotation exécutée de 15 à 30 mn après l'insémination a orienté le plan de symétrie dans 75 cas sur 79.

Clavert et Vintemberger (5) ont cependant émis l'hypothèse de l'action d'une rotation de l'œuf des Oiseaux dans l'utérus pour orienter le plan de symétrie bilatérale bien que l'œuf soit déjà à ce moment au stade blastula.

L'hypothèse de la rotation de l'œuf dans les voies génitales comme facteur de l'orientation du plan de symétrie bilatérale a été admise par Pasteels (6) pour les Oiseaux et les Reptiles à la suite de ses recherches sur *Chamæleo bitæniatus* dans lesquelles il a constaté que sur 86 embryons, le plan de symétrie bilatérale était perpendiculaire au grand axe de l'œuf dans tous les cas sauf un. D'après cet auteur il faudrait cependant se garder de croire *a priori* que la symétrisation est nécessairement épigénétique chez tous les Vertébrés parce que les travaux de Dalcq et de ses collaborateurs ainsi que ceux de Jones Seaton (7) témoigneraient que ce n'est certainement pas le cas chez les Mammifères.

Dalcq et Jones Seaton ont effectivement décrit un plan de symétrie bilatérale dans l'œuf ovarien de certains rongeurs dont la Souris en se basant sur des structures mises en évidence par divers colorants, en particulier par une méthode cytologique de détection des acides ribonucléiques, mais ils n'ont pas démontré que ce plan de symétrie bilatérale persistait chez l'embryon et que la structure bilatérale de l'œuf ovarien n'était pas modifiée par le spermatozoïde ou des facteurs physiques agissant sur l'œuf fécondé indivis. Dans ces conditions, les relations entre le plan de symétrie et le grand axe des voies génitales étant, d'après nos observations, les mêmes chez la Souris et chez les Sauropsidés la restriction de Pasteels concernant les Mammifères n'apparaît pas fondée et nos observations viennent au contraire appuyer l'hypothèse que *les relations entre le plan de symétrie bilatérale et le grand axe des voies génitales est dû à un*

facteur agissant sur l'œuf fécondé chez les Mammifères, comme chez les Sauropsidés.

Certaines observations faites antérieurement par différents auteurs qui ne s'intéressaient pas au déterminisme de la symétrie bilatérale viennent à ce sujet s'ajouter à nos résultats chez la Souris et rendre très vraisemblable qu'ils pourraient être retrouvés chez d'autres Mammifères.

Jolly et Férester-Tadie (8) dans leur étude sur l'œuf du Rat et de la Souris disent en effet que l'orientation de l'œuf dans l'utérus étant assez constante il est facile d'obtenir des coupes bien orientées dans un plan déterminé : les coupes du renflement faites suivant un plan antéro-postérieur donnent presque régulièrement des sections sagittales de l'œuf. Les coupes faites suivant un plan frontal réalisent des sections frontales de l'œuf. Des coupes faites suivant un plan transversal intéressent aussi l'œuf suivant un plan transversal.

Sobotta (9) avant ces auteurs avait déjà observé les mêmes faits et il rappelle qu'ils avaient antérieurement été signalés par Kupffer, Selenka et Duval dans leurs travaux sur le développement de l'embryon ou du placenta.

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2285.
(2) *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 1650.
(3) *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 1948, suppl. 31, p. 182.
(4) *Dokl. Acad. Nauk. S. S. S. R.*, 90, p. 477.
(5) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 437.
(6) *Arch. d'Anat. Hist. Embryol.*, 37, 1954, p. 125.
(7) *Arch. de Biol.*, 61, 1950, p. 291.
(8) *Arch. Anat. micr.*, 32, 1936, p. 323.
(9) *Arch. F. micr. Anat.*, 78, 1911, p. 271.

M. **Henri Besairie** adresse en hommage à l'Académie la *Carte géologique de Madagascar en treize feuilles à l'échelle du* 1/500 000e, mise à jour par lui en 1956.

DÉSIGNATIONS.

M. **Jean Piveteau** est désigné pour représenter l'Académie à la Cérémonie qui aura lieu à Rumigny (Ardennes), le 14 octobre prochain, à l'occasion du cinquantième anniversaire de la mort du préhistorien **Édouard Piette**.

MM. **Gabriel Bertrand**, **Maurice de Broglie**, **Marcel Delépine**, **Albert Caquot**, **Paul Lebeau**, **Albert Portevin**, **Albert Pérard**, **Louis Hackspill**,

Paul Pascal, Pierre Chevenard, Georges Darrieus, Charles Dufraisse, Philibert Guinier, Georges Chaudron sont désignés pour représenter l'Académie à la Cérémonie qui aura lieu au Conservatoire national des Arts et Métiers, le 17 novembre 1956, pour célébrer le bi-centenaire de la naissance de **Jean Chaptal.**

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air. Notes techniques. *A propos de quelques expériences récentes sur la convection de la chaleur et la transformation de l'énergie*, par Pierre Vernotte.

ALGÈBRE. — *Théorie multiplicative des idéaux.*

Note de M. **Jean Guérindon**, présentée par M. René Garnier.

Le procédé de définition de certaines équivalences à partir de topologies, indiqué dans une Note antérieure (1) permet de généraliser à un anneau commutatif la théorie multiplicative classique. Comme pour les anneaux normaux de Krull on renforce, au moyen de la théorie des gerbiers et en un sens strict, la théorie d'Artin-Prüfer.

1. *Notion de* S-*normalité*.

Soit A un anneau commutatif, muni d'un élément unité non nul, et S un sous-demi-groupe de A, contenant d'éventuels diviseurs de zéro. Soit $N = N(S)$ le S-composant de (O), φ l'homomorphisme $A \to A/N = A'$, S' l'image $\varphi(S)$, A_S l'anneau classique $A'_{S'}$, $T(S)$ le treillis multiplicatif quasi entier des idéaux fractionnaires *réguliers* (2) de A_S et $\mathfrak{A}(S)$ l'équivalence d'Artin en $T(S)$.

Définition. — *On dit que l'anneau* A *est* S-*normal si tout idéal entier régulier* I' *de* A' *est congru modulo* $\mathfrak{A}(S)$ *à un produit d'idéaux entiers réguliers premiers de* A'.

Exemples. — *a*. soit A un domaine d'intégrité noethérien. Si $T(S)$ est fermé (3), A est S-normal. La réciproque est vraie d'après le théorème 1 mais fausse dans le cas général. *b*. si A est un anneau normal [*cf.* (1), th. 1] il est $A^\star$-normal avec $A^\star = A - \{O\}$. On a alors le :

Théorème 1. — *Si* A *est* S-*normal*, $T(S)$ *est fermé et les idéaux premiers* p'_i *attachés à* I' *et incongrus à* A' *sont déterminés à l'ordre près et sont les idéaux premiers minimaux de* I' *incongrus à* A'. *Pour* I' *variable la famille* E *de tous les idéaux* p'_i *coïncide avec chacune des familles suivantes :*

E_1 : *ensemble des éléments minimaux de l'ensemble des idéaux premiers qui coupent* S'.

E_2 : *ensemble des idéaux premiers réguliers minimaux.*

E_3 : *ensemble des idéaux premiers réguliers* p' *tels que* p' *incongru à* A' *et* $p' \subset J' \subseteq A'$ *entraîne* $J' \equiv A'$.

On peut supposer que $S = S'$, c'est-à-dire que S ne contient aucun diviseur de zéro : tout I satisfait mod $\mathcal{A}(S)$ à $I \equiv p_1 p_2 \ldots p_r$ et il suffit de voir que par exemple $p = p_1$ est $\mathcal{A}(S)$-inversible car les classes formeront un groupe. Or p contient $x = s_1/s$ et l'on aura $Ax \equiv q \cdot q_2 \ldots q_r$ et $Ax = (Ax)^\star$ donc p contient q par exemple. Comme q est $\mathcal{A}(S)$-inversible il suffit de voir que $p \equiv q$.

Si l'on avait $p \not\equiv q$ on aboutirait à $p \equiv A$ contrairement à l'hypothèse. En effet qp^{-1} est régulier et entier d'après $qp^{-1} \subseteq pp^{-1} \subseteq A$ et l'on a $qp^{-1} \equiv u_1 u_2 \ldots u_t$ et $pp^{-1} \equiv v_1 v_2 \ldots v_s$. Or on a par convexité $qq^{-1} \equiv A$ donc

$$qpp^{-1} \equiv u_1 u_2 \ldots u_t p \equiv q v_1 v_2 \ldots v_s$$

et donc

$$u_1 u_2 \ldots u_t p q^{-1} \equiv (qq^{-1}) . v_1 v_2 \ldots v_s \equiv v_1 v_2 \ldots v_s \subseteq A$$

et comme la classe d'un élément entier est entière on a $u_1 u_2 \ldots u_t p(q^{-1} q) \subseteq q$. Or q ne contient pas p et non plus $q^{-1} q$ (sinon par convexité $q \equiv A$) donc $q \supseteq u_1 u_2 \ldots u_t$ donc $q^\star \supseteq (qp^{-1})^\star$ et donc :

$$A = (qq^{-1})^\star = (q^\star q^{-1})^\star \supseteq [(qp^{-1})^\star q^{-1}]^\star$$

et donc $(p^{-1})^\star \subseteq A$ donc $p^{-1} \subseteq A$, ce qui est impossible.

L'unicité se montre alors par récurrence sur le nombre des facteurs, compte tenu du fait que l'on a pour chaque facteur p les relations $p = p^\star$ et $pp^{-1} \equiv A$ de la théorie des gerbiers complètement entiers fermés. Et l'on déduit de l'unicité que $I \subset J \subset A$ entraîne (par décomposition de IJ^{-1}) que l'on a la loi Φ : chaque composant p de J figure *effectivement* parmi ceux de I avec un exposant au moins égal.

Les égalités $E = E_2 = E_3$ résultent de la loi Φ. On a $E_3 \supseteq E_1$ car tout $p \in E_1$ contient $s \in S$ et l'on a $p \supseteq As = (As)^\star \equiv w_1 \ldots w_k$. On a par exemple $p \supseteq w_1$ et donc $p = w_1 \in E = E_3$. Reste à voir que $p \in E_3$ et les inclusions strictes $A \supset p \supset m \supset (0)$ sont incompatibles avec un idéal premier m qui coupe S et enfin que p coupe S.

Or par convexité $m \not\equiv A$ et de plus $m = m^\star$ (m est régulier) et donc on a $m \equiv z . z_2 \ldots z_l$. Alors on a par exemple $m \supseteq z$ donc $p \supseteq z$ donc $p = m = z$. Si l'idéal régulier p ne coupait pas S on aurait $p^{-1} \not\equiv A$ sinon $p = p^\star = (pp^{-1})^\star = A$. Il existerait $x = a/s$ non en A avec $(a/s)p \subseteq A$ et comme on sait que l'on a $As : p \equiv As . p^{-1}$, la loi Φ conduit à une contradiction par décomposition de As.

Nakayama a montré qu'il existe des anneaux complètement entiers fermés (3)

dans leur corps des quotients qui ne sont pas des anneaux normaux de Krull : la propriété de S-normalité ne se réduit donc pas à la fermeture de T(S).

Corollaire. — *Un anneau d'intégrité est un anneau normal si et seulement si les idéaux premiers engendrent multiplicativement les classes entières de l'équivalence d'Artin* ([4]).

On déduit du théorème 1 que si A est S-normal l'équivalence $\mathcal{A}(S)$ est résiduellement fermée [c'est-à-dire fermée pour la fermeture de Moore introduite en ([1])], que $T(S)/\mathcal{A}(S)$ est un groupe $\Gamma(S)$ et qu'un voisinage de la topologie $\tau(S)$ associée est tout idéal dont les diviseurs premiers ne sont pas en E.

Alors on peut étendre $\mathcal{A}(S)$ à l'ensemble des idéaux fractionnaires, réguliers ou non, au moyen de $\tau(S)$. L'équivalence obtenue est alors une *congruence* du treillis multiplicatif de ces idéaux, soit $\mathcal{B}(S)$. Lorsque A est un anneau normal, $\mathcal{B}(S)$ se réduit à l'équivalence d'Artin ordinaire si S a été choisi le plus grand possible : ainsi se pose le problème de l'étude de l'ensemble des S rendant A S-normal.

2. *Notion de normalité forte.* — Cette étude se fait sans restriction si A est un anneau d'intégrité mais si A possède des diviseurs de O les comparaisons des divers noyaux N(S) ne se feront aisément que dans les cas d'application du

Lemme. — *Pour que* S *soit tel que* $N(\Sigma) = N(S)$ *pour tout* $\Sigma \subseteq S$ *il faut et il suffit que l'on ait :* $S \subseteq \mathrm{rad}[(O):N(S)]$. Par exemple cette condition se réduit dans le cas noethérien (en fait dès que l'on a une décomposition primaire en idéaux primaires forts) à la condition : *tout idéal premier minimal qui coupe* S *le contient.*

Définition. — *On dit que* A *est fortement* S-*normal s'il est* S-*normal et si* S *satisfait à* : (C) : $S \subseteq \mathrm{rad}[O):N(S)]$.

Théorème 2. — *Si l'anneau* A *est fortement* S_1-*normal, il est fortement* S_2-*normal pour tout* $S_2 \subseteq S_1$.

On posera $A' = A/N_1 = A/N_2$. L'inclusion des A'-modules $A'_{S'_1}$ et $A'_{S'_2}$ conduit immédiatement à $T(S_2) \subseteq T(S_1)$. Soit alors un I' entier de $T(S_2)$, on a $I' \equiv p'_1 p'_2 \ldots p'_h \bmod \mathcal{A}(S_1)$. Or les p'_i contiennent I' d'après le théorème 1 donc sont réguliers relativement à S_2 et l'on a la même congruence modulo $\mathcal{A}(S_2)$.

Théorème 3. — *Pour tout anneau* A *il existe, moyennant l'axiome du choix, des demi-groupes maximaux* S_m *rendant* A *fortement normal et tous les autres sont les* S *contenus en quelque* S_m.

A est fortement normal pour l'ensemble A_0 des éléments inversibles de A. Si l'on établit que A est fortement normal pour l'union $S = \bigcup_k S_k$ d'une famille non vide totalement ordonnée $\{S_k\}$ rendant chacun A fortement normal, le théorème de Zorn et le théorème 2 donneront le théorème. Soit N le S-composant de (O) : on a $N = N_k$ pour tout k, on posera $A' = A/N$. Soit U'

un élément entier de $T(S) = \bigcup_k T(S_k)$, il contient un $x = s'/s'_1$ avec s' et $s'_1 \in S'$, que l'on peut supposer appartenir à tous les S'_k. Le théorème 1 et la condition d'ordre total conduisent au résultat.

(1) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2693.
(2) A′-modules de $A'_{S'}$, avec un dénominateur commun et contenant chacun un s'/s'_1.
(3) Complètement entiers fermés au sens de la théorie des Treillis.
(4) Si en plus $\mathfrak{A}(A^*)$ est l'égalité A est un domaine de Dedekind. I. S. Cohen, *Duke Math. Journ.*, 1950, p. 27, th. 6. On pose $A^* = A - \{0\}$.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Sur la théorie des champs quantifiés en relativité généralisée.* Note de M. **Robert Potier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons montré (1), (2), (3), (4) qu'il est possible de déduire entièrement la théorie des champs quantifiés en relativité restreinte d'une double hypothèse de covariance : *a.* covariance relativiste; *b.* covariance par rapport aux changements de base dans l'espace de Hilbert. La présente Note a pour objet d'étendre le procédé à la relativité généralisée.

Un champ non quantifié (ou une particule unique) est représenté par un être géométrique ψ, spineur ou tenseur, fonction d'instant point qui, en relativité restreinte, vérifie des équations aux dérivées partielles linéaires

$$\gamma^\mu \partial_\mu \psi = \varkappa \psi. \tag{1}$$

Les spineurs n'étant pas définis en coordonnées affines quelconques, il convient, en relativité généralisée, d'utiliser les repères orthonormaux mobiles d'Élie Cartan (5), dont le déplacement infinitésimal s'exprime selon

$$dM = \omega^i e_i, \tag{2}$$

$$de_i = \omega_i{}^k e_k \qquad (\omega_i{}^k = \Gamma_i{}^k{}_h \omega^h) \tag{3}$$

(les ω^i et $\omega_i{}^k$ sont des formes de Pfaff).

Si $d\psi = \omega^i \psi_{/i}$ et si le changement de repère (3) se traduit par

$$\delta\psi = \Lambda^h{}_k \omega_h{}^k \psi,$$

la dérivée covariante de ψ, au sens d'Élie Cartan (6), s'écrit

$$\psi_{|i} = \psi_{/i} - \Lambda^h{}_k \Gamma_h{}^k{}_i \psi. \tag{4}$$

Les équations (1) deviennent, en relativité généralisée

$$\gamma^\mu \psi_{|\mu} = \varkappa \psi. \tag{5}$$

Le quadrivecteur-courant $\mathcal{V}^\mu$ s'obtient par les formules habituelles. Il est de

divergence nulle : $\mathcal{V}^{\mu}{}_{|\mu} = 0$, dès que (5) est satisfaite. De même, on définit le tenseur énergie-impulsion symétrisé $t_{\mu\nu}$, et $t_{\mu}{}^{\nu}{}_{|\nu} = 0$. ψ et φ étant deux solutions de (5), le produit scalaire

$$\langle \psi | \varphi \rangle = \iiint_{\sigma} \mathcal{V}^{\lambda}(\bar{\psi}, \varphi)\, d\sigma_{\lambda}, \tag{6}$$

est indépendant de σ (du genre espace). Les fonctions de quatre variables solutions de (5) forment un espace de Hilbert (H.), où la métrique découle de (6).

On peut construire le vecteur d'état Ψ du système de champs envisagé comme indiqué dans nos Notes précédentes [1], [2], [3]. Les fonctions d'onde superquantifiées, les relations de commutation, etc. s'obtiennent sans changement. Il convient de noter que les $S_{\alpha\beta}^{(x,x')}$ [*cf.* [3], éq. (4)] dépendent de la structure de l'espace-temps, comme les fonctions de base de (H), et la définition mathématique de Ψ lui-même.

L'équation d'évolution du vecteur d'état prend la forme bien connue :

$$i \frac{\partial \Psi}{\partial \sigma(x)} = \mathcal{H}(x)\, \Psi, \tag{7}$$

$\mathcal{H}(x)$, construit à partir des solutions de (5), dépend de la structure de l'espace-temps.

Reste à déterminer cette structure.

L'interprétation probabiliste de la Mécanique Quantique peut être envisagée de deux manières : ou bien, dans un espace-temps « physique » intangible et donné *a priori*, les corpuscules évoluent de façon aléatoire, ou bien c'est la matière qui constitue la base stable, et l'espace-temps apparaît comme une notion mathématique simple, construite par l'esprit pour rendre compte du comportement moyen des gros ensembles de corpuscules. La seconde conception nous paraît plus conforme à l'esprit de la Relativité généralisée que la première.

Elle nous conduit à poser

$$R_{\mu\nu} - \frac{1}{2} g_{\mu\nu} R = \chi \langle \Psi | T_{\mu\nu} \Psi \rangle, \tag{8}$$

où $T_{\mu\nu}$ est la somme de tous les tenseurs $t_{\mu\nu}$ superquantifiés associés à tous les champs (sauf le champ de gravitation), $R_{\mu\nu}$ et R étant les tenseurs de courbure contractés bien connus.

(8) exprime que la source de la courbure de l'espace-temps est, en chaque instant-point, proportionnelle à la valeur moyenne de l'énergie-impulsion totale.

L'ensemble des équations (5), (7) et (8) constitue le système régissant l'évolution de l'univers. Aucune des équations (5), (7), ou (8) ne peut être intégrée séparément.

Dans (8), en effet, figurent les fonctions d'onde solutions de (5) et le vecteur

d'état solution de (7). Les équations (5) dépendent des coefficients de connexion $\Gamma_i{}^j{}_k$ qu'on peut déduire de l'intégration de (8). Dans (7) interviennent explicitement les fonctions d'onde de (5) et implicitement la métrique des hypersurfaces σ, qui s'obtient à partir des équations (8). Bien que les équations d'onde (5) soient linéaires en ψ, *l'ensemble de la théorie est non linéaire* : Ψ figure dans une forme quadratique au second membre de (8); $R_{\mu\nu}$ et R contiennent des produits des $\Gamma_i{}^j{}_k$ entre eux.

La représentation que nous venons de définir intègre le champ gravifique à la structure de l'espace-temps, sans chercher à le quantifier. Les équations (8) garantissent qu'il est bien tenu compte des effets macroscopiques de la gravitation, jusqu'ici les seuls observables. Tous les autres champs sont traités en représentation d'interaction. Le passage à la représentation de Heisenberg peut s'opérer, une fois les équations (5), (7) et (8) intégrées, par la transformation classique.

Conditions d'intégrabilité. — Pour que le système (5), (7), (8) soit intégrable, et que la solution ait un sens physique, il faut que :

1° $\Psi(\sigma_1)$ ne dépende que de la donnée initiale de $\Psi(\sigma_0)$ et non du choix des hypersurfaces σ intermédiaires.

2° La structure de l'espace-temps ne dépende pas, elle non plus, du choix de cette famille d'hypersurfaces.

3° (5), (7) et (8) soient compatibles avec la structure Riemannienne de l'espace-temps, donc que le tenseur de courbure vérifie les identités de Bianchi.

La première condition conduit, on le sait, à

$$(9) \qquad [\mathcal{H}(x), \mathcal{H}(x')]_- = 0,$$

pour tout $x - x'$ du genre espace. (9) résulte des relations de commutation et du choix de $\mathcal{H}$.

La deuxième condition donne :

$$(10) \qquad [\mathcal{H}(x), T_{\mu\nu}(x')]_- = 0,$$

pour tout $x - x'$ du genre espace.

Quant à la troisième condition, on peut vérifier que (10) et (8) entraînent:

$$(11) \qquad \left(R_\mu{}^\nu - \frac{1}{2} g_\mu{}^\nu R\right)_{|\nu} = 0$$

(11) est une conséquence des identités de Bianchi, qui se trouve ainsi être satisfaite. Elle exprime la conservation de l'énergie-impulsion. (10) traduit la même loi physique au niveau quantique. Cette relation conduit à éliminer la partie « non diagonale » de $\mathcal{H}(x)$. Cette opération, courante en théorie des champs, trouve ici sa justification rigoureuse.

(1) R. Potier, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 470.
(2) R. Potier, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 878.
(3) R. Potier, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1694.
(4) R. Potier, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1691.
(5) É. Cartan, *Leçons sur la géométrie des Espaces de Riemann*, Paris, 1928,
(6) É. Cartan, *Leçons sur la théorie des Spineurs* II, Paris, 1938, p. 81.

MAGNÉTOOPTIQUE. — *Sur les propriétés magnétooptiques des amines.* Note (*) de MM. **Fernand Gallais** et **Daniel Voigt**, transmise par M. Paul Pascal.

La contribution de l'azote aux rotations magnétiques des sept premiers termes des amines aliphatiques primaires, secondaires et tertiaires a été déterminée. Cette contribution est voisine de $18.10^{-2'}$ pour les amines primaires et secondaires, mais elle est très différente pour les amines tertiaires et atteint alors $40.10^{-2'}$.

Les quelques mesures d'effet Faraday qui ont été effectuées à ce jour sur les amines aliphatiques font apparaître une anomalie en ce sens que, si l'on conserve les contributions des atomes d'hydrogène et de carbone telles qu'elles se présentent en chaîne hydrocarbonée, il faut attribuer des modules différents à l'azote, selon qu'il s'agit d'une amine primaire, secondaire ou tertiaire (1). Cette observation repose sur fort peu de données numériques, puisque dans chaque série, seules les trois premières amines (méthyl-, éthyl-, propylamines) ont fait l'objet de mesures d'effet Faraday. Elles n'ont, en outre, pas toutes été étudiées par le même auteur. Il faut noter par ailleurs que les méthylamines, en raison de leur point d'ébullition très bas, ont été examinées soit à l'état de vapeur, soit à des températures inférieures à 0°, ce qui rend plus délicate leur comparaison avec les éthyl- et les propylamines. Enfin ayant été amenés à contrôler la rotation moléculaire de la triéthylamine qui est donnée dans les tables de constantes (2), nous avons trouvé une valeur qui en diffère de 3 % (3). Cette valeur a été confirmée pour des produits d'origine différente dont la purification avait été à chaque fois très soigneusement effectuée.

Toutes ces raisons nous ont incité à reprendre entièrement l'étude des propriétés magnétooptiques de ces composés et à effectuer des mesures sur un nombre suffisant d'amines primaires, secondaires et tertiaires : nos déterminations vont des dérivés éthylés aux dérivés heptylés. Nous avons utilisé seulement des composés normaux, pour éviter les effets secondaires dus aux ramifications des chaînes carbonées.

Les essais ont porté sur des échantillons de diverses origines commerciales. Chaque produit a été purifié par des distillations très soignées en présence de potasse et toutes les précautions ont été prises pour éviter son hydratation.

Les constantes magnétooptiques, qui ont été mesurées dans des conditions qui ont déjà été décrites (4), sont rassemblées dans le tableau ci-contre, qui comporte en outre dans chaque cas l'indication de la température t de ces

mesures, de la densité D_4^t et de l'indice de réfraction n^t. Indices et rotations sont donnés pour la radiation $\lambda = 0,578\ \mu$. On a désigné par ρ, $[\rho]$ et $[\rho]_M$ les constantes de Verdet, les constantes spécifiques et les constantes moléculaires. $[\rho]_N$ est la rotation atomique de l'azote combiné, rotation qui a été calculée en supposant que le carbone et l'hydrogène conservent les modules qu'ils présentent en chaîne hydrocarbonée, soit respectivement 12,7 et $6,1.10^{-2}$ minutes. Enfin $[\Omega]_M$ désigne la rotativité (5), grandeur qui, on le sait, est indépendante de l'état physique, ce qui permet de rattacher les mesures faites à l'état gazeux à celles faites à l'état liquide. En outre, pour les substances qui avaient déjà fait l'objet d'une détermination, nous avons fait figurer, marquées d'un astérisque les valeurs antérieurement obtenues.

	t (°C).	D_4^t.	ρ (').	$[\rho]$ (').	$[\rho]_M$ (10^{-2} ').	$[\rho]_N$ (10^{-2} ').	n^t.	$[\Omega]_M$ (10^{-2} ').
CH_3NH_2....	–	–	–	–	–	–	–	49,9* gaz
$C_2H_5NH_2$...	0*	–	–	–	87,3*	18,9	–	72,2*
$C_3H_7NH_2$...	9,6*	–	–	–	112,1*	–	–	90,8*
	20,0	0,7165	0,01359	0,01897	112,1	18,7	1,3898	90,8
$C_4H_9NH_2$...	20,0	0,7391	0,01381	0,01868	136,6	18,2	1,4034	109,4
$C_6H_{13}NH_2$..	20,0	0,7649	0,01411	0,01845	186,6	18,2	1,4190	148,0
$C_7H_{15}NH_2$..	20,8	0,7904	0,01437	0,01819	209,9	16,5	1,4276	164,9
$(CH_3)_2NH$..	−10*	–	–	–	85,3*	16,9	–	70,8*
$(C_2H_5)_2NH$.	0*	–	–	–	137,2*	–	–	111,3*
	20,0	0,7061	0,01335	0,01890	138,2	19,8	1,3878	112,0
$(C_3H_7)_2NH$.	10,7*	–	–	–	185,6*	–	–	148,4*
	20,0	0,7426	0,01362	0,01834	185,6	17,2	1,4069	148,4
$(C_4H_9)_2NH$.	20,0	0,7611	0,01387	0,01822	235,5	17,1	1,4188	186,7
$(C_5H_{11})_2NH$.	20,0	0,7746	0,01409	0,01819	286,1	17,7	1,4263	225,7
$(C_6H_{13})_2NH$.	20,8	0,7890	0,01431	0,01813	336,1	17,7	1,4341	263,5
$(C_7H_{15})_2NH$.	21,0	0,7956	0,01437	0,01806	385,5	17,1	1,4393	301,3
$(CH_3)_3N$ ...	−10*	–	–	–	132,7*	39,2	–	111,7* gaz
$(C_2H_5)_3N$...	0*	–	–	–	202,8*	–	–	163,1* gaz
	20,0	0,7279	0,01504	0,02066	209,0	40,6	1,4012	167,8
$(C_3H_7)_3N$...	10*	–	–	–	287,0*	–	–	227,3*
	20,0	0,7569	0,01504	0,01986	284,5	41,1	1,4175	225,9
$(C_4H_9)_3N$...	20,0	0,7773	0,01505	0,01936	358,9	40,5	1,4287	282,8
$(C_5H_{11})_3N$..	20,0	0,7893	0,01508	0,01910	434,8	40,9	1,4363	340,0
$(C_6H_{13})_3N$..	20,7	0,7976	0,01504	0,01886	508,3	39,9	1,4413	396,7
$(C_7H_{15})_3N$..	20,9	0,8071	0,01511	0,01872	583,3	39,9	1,4477	453,0

Interprétation. — 1° On vérifie tout d'abord que dans chacune des trois séries de composés ci-dessus, l'allongement des chaînes hydrocarbonées conduit à un accroissement très régulier des constantes moléculaires, chaque CH_2 apportant la contribution normale de 25.10^{-2} min, sauf toutefois dans deux cas :

Monoheptylamine. — La constante, $209,_9.10^{-2}$ minutes, paraît un peu faible (on attendrait $211,_6$); toutefois nous avons constaté que l'échantillon dont nous disposions possédait un faible pouvoir rotatoire naturel, ce qui implique la présence d'isomères, et l'on sait que les chaînes ramifiées provoquent, par rapport aux chaînes droites, une diminution du pouvoir rotatoire magnétique des molécules.

Diéthylamine. — La rotation moléculaire semble trop élevée d'environ 3.10^{-2} minutes ; ici nous ne pouvons que constater l'anomalie que paraît présenter ce composé, anomalie qui se retrouve d'ailleurs pour sa force basique ([6]), et pour les points de fusion de ses produits d'addition avec les halogénures de bore ([7]).

2° On observe que la contribution de l'atome d'azote se montre égale en moyenne à :

$18,1.10^{-2}$ mn dans les amines primaires;
17,6 » » » secondaires;
40,3 » » » tertiaires.

On peut en conclure que l'azote « secondaire » est pratiquement indiscernable de l'azote « primaire ». D'ailleurs, on constate que les amines primaires et secondaires isomères (monoéthyl- et diméthylamines, monobutyl- et diéthylamines, monohexyl- et dipropylamines) présentent des rotations moléculaires très voisines.

Par contre l'azote « tertiaire » se montre très différent des précédents et ce fait paraît difficile à interpréter à l'heure actuelle.

(*) Séance du 24 septembre 1956.

(1) R. DE MALLEMANN, *Ann. Phys.*, 17, 1942, p. 360 et 18, 1943, p. 56.

(2) R. DE MALLEMANN, *Constantes sélectionnées : Pouvoir rotatoire magnétique*, Paris, Hermann et Cie, 1951.

(3) F. GALLAIS et R. WOLF, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 494.

(4) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1292.

(5) R. DE MALLEMANN, *J. Phys. Rad.*, 7, 1926, p. 295.

(6) N. F. HALL et M. R. SPRINKLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 3469.

(7) C. A. KRAUS et F. H. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 690.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la floculation des hydrosols par des mélanges d'électrolytes contenant un ion « stabilisant »*. Note de Mme **GINETTE WATELLE-MARION**, présentée par M. Eugène Darmois.

Il existe un antagonisme très accentué lorsque la floculation d'un hydrosol est provoquée par un mélange d'électrolytes contenant un ion pouvant stabiliser la micelle.

L'équation de Verwey, et la formule de Audubert relative au potentiel électrocinétique conduisent à une relation linéaire, qui rend compte du phénomène.

Lorsque la floculation d'un hydrosol est produite par un mélange d'électrolytes contenant un ion du signe de la micelle capable de s'incorporer superficiellement à son réseau cristallin, on observe un « antagonisme » très accentué, même lorsque les ions coagulants du mélange ont même valence. La courbe de la figure 1 représente ce phénomène produit par un mélange binaire d'électrolytes.

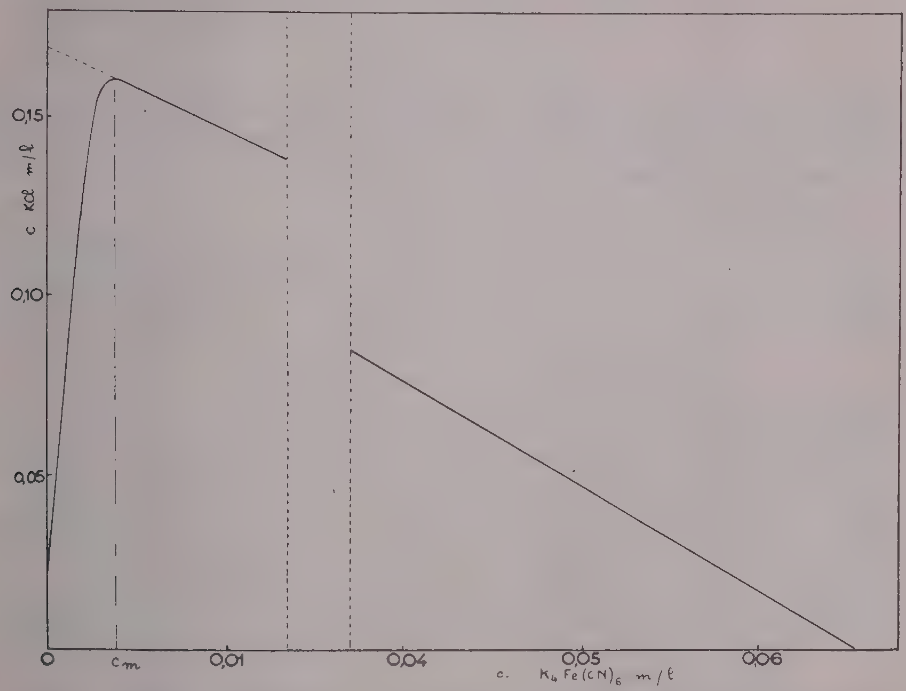


Fig. 1. — Courbe de floculation d'un hydrosol négatif de ferrocyanure de cuivre par le mélange $KCl + K_4Fe(CN)_6$

L'interprétation suivante fut proposée [1] :

L'ion « stabilisant » appartenant à l'un des électrolytes du mélange, adsorbé à la surface de la micelle colloïdale, en augmente la charge. Pour obtenir la floculation du sol il est donc nécessaire d'augmenter, dans le mélange, la concentration du second électrolyte (branche ascendante de la courbe). Le maximum de cette courbe correspond au maximum de la charge micellaire et la branche descendante schématise la floculation, par un mélange d'électrolytes, d'un sol de charge sensiblement constante.

Il est possible de confirmer par certaines preuves cette interprétation qualitative.

Verwey [2] a montré théoriquement et confirmé expérimentalement que l'adsorption ionique sur la surface d'une micelle colloïdale répondait à

l'équation

$$x_i = K_1 + K_2 \log c_i, \qquad (1)$$

x_i étant la concentration de l'ion adsorbé, c_i la concentration d'équilibre de cet ion dans le liquide intermicellaire, K_1 et K_2 des constantes.

D'autre part, R. Audubert ([3]), étendant la théorie de Debye aux systèmes dispersés a calculé la valeur ψ du potentiel électrocinétique

$$\mu = \frac{E}{Da} \frac{1}{1 + Aa\sqrt{\mu}},$$

E étant la charge de la micelle, D la constante diélectrique, a le rayon du granule et A une constante. La force ionique μ est égale à $\Sigma c_i Z_i^2$, c_i étant la concentration de chaque espèce d'ion et Z_i sa valence.

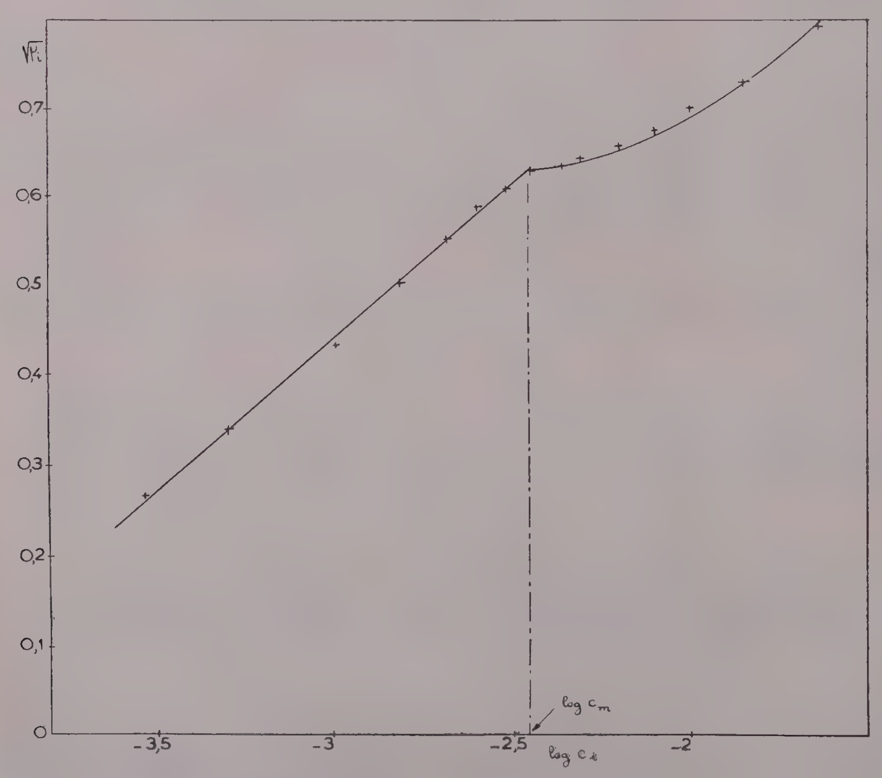


Fig. 2. — Relation entre $\sqrt{\mu_i}$ et $\log c_i$ tirée des données expérimentales de la figure 1.

De plus il a été montré par F. Powis ([4]) et R. Audubert que la floculation d'un sol se produit lorsque le potentiel électrocinétique de la couche double entourant la micelle atteint une valeur critique ψ_0.

On peut écrire, lorsque la floculation est produite par un mélange élec-

trolytique de force ionique μ_i,

$$\psi_0 = \frac{E_i}{Da}\,\frac{1}{1+Aa\sqrt{\mu_i}},$$

avec $E_i = x_i e Z$, où e est la charge de l'électron et Z la valence de l'ion adsorbé

$$x_i = \frac{\psi_0 D a}{eZ}(1+Aa\sqrt{\mu_i}) = k_1 + k_2\sqrt{\mu_i}. \tag{2}$$

Les équations (1) et (2) montrent l'existence d'une relation linéaire entre $\sqrt{\mu_i}$ et $\log ci$.

La courbe de la figure 2, calculée à partir des valeurs de floculation d'un hydrosol négatif de ferrocyanure de cuivre par le mélange $KCl + K_4Fe(CN)_6$ vérifie l'existence de cette relation linéaire entre $\sqrt{\mu_i}$ et $\log c_i$, mais seulement pour les valeurs de $c_i < c_m$. Ceci est normal, car la concentration c_m de ferrocyanure de potassium est justement la valeur de l'abscisse du maximum de la courbe I. A partir de cette valeur, la relation linéaire entre $\sqrt{\mu_i}$ et $\log c_i$ ne doit plus être attendue : le ferrocyanure de cuivre colloïdal ayant atteint son maximum de stabilité, l'adsorption ne joue plus aucun rôle.

Les valeurs caractéristiques de floculation, correspondant à ce nouveau sol, sont 0,0656 m/l pour $K_4Fe(CN)_6$ et 0,169 m/l pour KCl (valeur obtenue en prolongeant la branche descendante de la courbe I jusqu'à l'axe des ordonnées).

Les résultats numériques du tableau nous permettent de constater que la participation au phénomène, de chaque espèce d'ions floculants, s'exprime par le rapport de son activité a'_i dans le mélange, à son activité floculante individuelle a_i. L'expression $\Sigma a'_i/a_i \simeq 1$, valable tout le long de la branche descendante de la courbe I est la preuve que la nature des ions ne joue plus aucun rôle dans la floculation ([5]).

Activité m/l.	$K^+[K_4Fe(CN)_6]$...	0,00363	0,00460	0,00688	0,01207	0,01710
	$K^+[KCl]$........	0,09021	0,08625	0,07714	0,05433	0,03762
$\sum \frac{a'_i}{a_i}$	....	0,99	0,99	1,00	0,98	1,02

Un travail identique, relatif à la floculation d'un sol d'hydroxyde ferrique par le mélange $HCl + KCl$, permet d'aboutir aux mêmes conclusions. Ceci confirme l'hypothèse qu'une absorption ionique, conforme à l'équation de Verwey, est la cause de l'antagonisme observé, et met en évidence le rôle important que joue dans le phénomène de floculation le potentiel électrocinétique de la double couche ionique entourant la micelle.

(1) B. F. Oust'Katchkinzev, *Koll. J. U. R. S. S.*, 15, n° 5, 1953, p. 394.
(2) E. J. W. Verwey et H. R. Fruyt, *Z. Physik. Chem. A.*, 167, 1933, p. 149.
(3) *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 210; *J. Chim. Phys.*, 30, 1933, p. 89.
(4) *Z. Physik. Chem.*, 89, 1915, p. 186.
(5) Y. Doucet et G. Watelle, *J. Chim. Phys.* n° 1, 52, 1955, p. 65-76.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Aspects cinétiques de l'évolution du système cérium-hydrogène*. Note de (*) MM. **Halim J. Albany** et **Rodolphe Viallard**, présentée par M. Paul Pascal.

Différents auteurs ont observé que l'absorption de l'hydrogène par certains métaux du groupes des Terres Rares, en présence d'un excès du réactif gazeux, est caractérisée du point de vue cinétique par une courbe d'allure sigmoïde ([1]), ([2]). Il apparaît que ce caractère général résulte, d'une part de l'accroissement initial des voies d'accès à la masse du solide par l'évolution des zones superficielles des cristallites, d'autre part du processus même de diffusion des atomes d'hydrogène à l'intérieur du réseau métallique, dilaté par suite de l'hydruration.

Dans les conditions banales de préparation des hydrures de Terres Rares, il paraît justifié d'attribuer l'autoaccélération qui caractérise l'hydruration brutale à un accroissement rapide des surfaces d'accès résultant de déchirures dans la zone d'hydruration, sous l'effet de contraintes s'exerçant soudainement. C'est à l'existence préalable de telles fissures dans un métal que Smith attribue la réactivité accrue de certains échantillons ([3]).

D'une manière générale, l'évolution de la transformation dépend dans une large mesure de facteurs difficiles à maîtriser, tels que l'état de surface du métal, sa pureté et sa microcristallinité. Ainsi l'hydruration du cérium a pu être observée dès la température ambiante, mais souvent il est apparu nécessaire d'opérer à une température plus élevée pour que l'absorption ait lieu. Sieverts et Muller-Goldegg ont établi, d'autre part, que la nitruration partielle d'échantillons de cérium et de lanthane retarde l'absorption et la diminue, tout en imprimant à la réaction une évolution plus lente ([1]). Il est à peu près établi, par ailleurs, qu'un effet analogue peut découler de l'oxydation, même si elle n'est que superficielle.

Dans des expériences sur le lanthane, Dreyfus-Alain a observé l'effet du contact préalable à froid entre le métal et l'hydrogène sur la réactivité des échantillons ([4]). Des expériences nouvelles, effectuées sur du cérium, ont permis d'observer que dans des conditions analogues la réaction est contrôlée essentiellement par un processus de diffusion. Dans l'une de ces expériences, un échantillon du métal a été maintenu sous vide, d'abord à température ambiante pendant 5 à 6 h, puis à 250-300° C, pendant un temps égal; ensuite des additions successives de faibles quantités d'hydrogène ont été faites à 300° C, en attendant à chaque fois l'arrêt de l'absorption. Le taux d'hydrogène fixé était alors de 0,32 at. H/at. Ce. L'échantillon fut ensuite mis en présence d'hydrogène sous une pression de 15,35 cm Hg; l'absorption s'est poursuivie à température ambiante, et l'on notait 0,4 at. H/at. Ce au bout de 20 h. A la 40e heure, le taux de

gaz absorbé était de 1,5 at. H/at. Ce; au-delà de cette teneur on notait un ralentissement progressif de la réaction; au bout de 15 jours environ, l'absorption était de 1,92 at. H/at. Ce.

Une évolution encore plus lente fut observée à 100° C, pour l'hydruration d'un échantillon de métal maintenu d'abord sous vide dans les mêmes conditions que le précédent, puis mis en présence d'hydrogène ($p = 13{,}39$ cm Hg) pendant 10 jours à la température ambiante et 3 jours à 65° C. Jusqu'à ce stade l'absorption est presque négligeable. A 100° C, l'évolution de la réaction devient plus rapide, sans qu'à aucun moment la vitesse de l'absorption présente un accroissement aussi important qu'au cours de l'expérience précédente. Au bout de 300 h, l'absorption globale n'est que de 0,32 at. H/at. Ce, et elle n'approche 1,94 at. H/at. Ce qu'après plus d'un mois.

Il nous apparaît qu'une telle évolution du système correspond à une déformation quasi plastique du réseau cristallin, analogue à celle qui a déjà été invoquée lors de l'étude radiocristallographique de l'hydrure de lanthane (4). Cette quasi plasticité paraît corrélative à un effet d'accommodation lente des zones d'accès superficielles, en présence du gaz; la vitesse de la réaction doit alors être conditionnée, non seulement par le gradient de concentration des atomes d'hydrogène à travers la masse solide, mais encore par les modifications réticulaires dans les régions hydrurées et dans la zone d'hydruration.

Un tel mode d'évolution, qui peut être imposé par un choix approprié des conditions expérimentales, est de nature à faciliter l'étude de ces facteurs, dans la mesure où ce choix contribue à l'élimination du rôle joué par la texture résultant de l'état de contrainte préalable du métal.

(*) Séance du 6 août 1956.
(1) Sieverts et Muller-Goldegg, *Z. Anorg. Chem.*, **131**, 1923, p. 65.
(2) R. Viallard, *Ann. Chimie*, **20**, 1945, p. 4.
(3) D. P. Smith, *Hydrogen in Metals*, The University of Chigago Press, 1948.
(4) B. Dreyfus-Alain, *Ann. Physique*, (XII), **10**, 1955, p. 305.

ANALYSE PHYSICOCHIMIQUE. — *Photomètre simple dans l'ultraviolet applique à l'analyse physique et chimique.* Note de M. **Alain Berton**, présentée par M. Paul Lebeau.

Certaines analyses chimiques ou physiques de contrôle ne nécessitent pas l'emploi d'un spectrophotomètre ultraviolet complet, mais peuvent s'effectuer à l'aide de photomètres simples, non dispersifs, et beaucoup moins onéreux, à l'instar d'appareils analogues que nous avons récemment mis au point dans le domaine infrarouge (1).

A notre connaissance, de tels photomètres dans l'ultraviolet n'existent pas en France.

Le modèle que nous avons adopté a l'avantage de pouvoir se monter même au laboratoire.

La *source* est une lampe à décharge électrique dans la vapeur de mercure, de zinc ou de cadmium, suivant le produit à doser. Le faisceau ultraviolet émis (filtré ou non) traverse l'échantillon examiné (gaz, liquide ou solide), puis tombe sur une cellule photoélectrique au césium-antimoine, reliée directement, sous une tension de 12 V, à un galvanomètre très sensible.

L'énergie lumineuse étant très grande, l'amplification du courant photoélectrique produit n'est pas nécessaire pour la plupart des analyses, ce qui simplifie le montage.

Les mesures sont reproductibles, selon les cas, entre les limites $\pm$ 0,5 et $\pm$ 5 %.

Suivant le maximum de la bande d'absorption ultraviolette du produit à doser, on aura le choix entre les longueurs d'ondes suivantes :

Cadmium : 3 261 et 2 288-2 265 Å, ces deux dernières se trouvant dans l'ultraviolet extrême, comme la raie 2138 Å du *zinc* (autres raies principales : 2 558, 2 582, 2 608, 2 771, 2 800, 3 035, 3 072, 3 345 Å); pour le *mercure* : 2 536, 2 652, 3131, 3125, 3 650 Å.

Les dosages supposent que, seule, la concentration du corps absorbant varie dans le mélange étudié ou que les autres composants possèdent une transparence constante dans le domaine ultraviolet prospecté. Ce n'est que dans ces cas que les analyses quantitatives peuvent avoir une signification, le photomètre étant alors utilisé comme *un appareil de contrôle de mélanges bien déterminés*. C'est ainsi que l'on pourra suivre la purification d'une substance par son augmentation de transparence, si les impuretés sont absorbantes.

La méthode s'applique au dosage de *vitamines*, d'*hormones*, d'*antibiotiques* en solution; d'*hydrocarbures aromatiques*, d'*acétates*, de *cétones*, de *certains dérivés chlorés*, etc. dans des solvants industriels ou même dans l'air des ateliers. Nous avons de la sorte, en utilisant l'émission du cadmium, dosé le *trichloréthylène* ou le *perchloréthylène*, composés toxiques, directement dans l'air, sous une épaisseur de 20 cm. La limite de sensibilité est de 5 μg par 50 cm^3 d'air, soit 100 μg/l, dix fois moins que la limite supérieure admissible dans l'air des ateliers [2].

Cet exemple montre l'intérêt que peut présenter un tel appareil en hygiène industrielle.

En Chimie minérale, le photomètre peut s'appliquer au dosage de certains sels, comme les *nitrites*, les *nitrates*, et à l'analyse élémentaire par formation de complexes absorbants.

Enfin, il permet de vérifier les verres de lunettes devant arrêter l'ultra-

violet ainsi que de mesurer la transparence de filtres en matière plastique pour certaines longueurs d'ondes actiniques.

(1) A. Berton, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 477; *Peintures, Pigments et Vernis*, 30, 1954, p. 998. *Mémoires du XVIIe Congrès du G. A. M. S.*, 1954, p. 413.
(2) A. Berton, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 16, 1949, p. 858.

MÉTALLOGRAPHIE. — *L'effet de cycles répétés de part et d'autre du point de transformation* A_3, *sur la structure de barreaux de fer fritté et de fer compact.* Note de MM. **Georges Cizeron** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Lors de nos études antérieures sur l'évolution structurale de compacts de fer carbonyle frittés sous atmosphère d'hydrogène pur, nous avions constaté l'importance considérable jouée par un seul passage en phase γ sur la poursuite du frittage ultérieur en phase α (1). C. Haussner (2) ayant signalé que les cycles répétés de part et d'autre du point A_3 sur des compacts de fer électrolytique provoquaient un grossissement du grain et une diminution du nombre de pores, il était intéressant de voir si ce résultat pouvait être généralisé au cas de la poudre de fer carbonyle.

Nous avons observé en fait que les échantillons de fer fritté subissaient des modifications de formes et de dimensions importantes au bout d'un nombre de cycles répétés : outre une augmentation sensible de longueur dans le sens du gradient de température imposé par le four, analogue à celle observée par P. Lehr (3) sur du métal compact, nous avons constaté une altération importante de la surface qui présente des boursouflures ou des creux de dimensions macroscopiques.

On pouvait objecter que ces altérations de la surface étaient dues à la formation de porosités sous-jacentes non résorbées par le frittage et exagérées par les cycles. C'est pourquoi nous avons tenté de comparer le comportement d'échantillons frittés à celui d'échantillons prélevés dans du fer massif de diverses origines (4) en augmentant considérablement le nombre de cycles de part et d'autre de A_3. Chaque cycle correspond à une montée de température jusqu'à 930° suivi d'un refroidissement jusqu'à 890° à une vitesse telle que la durée d'un cycle complet soit d'une heure. Certains échantillons, sous forme de cylindres de 3 mm de diamètre et 20 mm de longueur ou de parallélépipèdes de même longueur et de section carrée de 3×3 mm, ont franchi jusqu'à 500 fois le point A_3.

Les résultats obtenus sont les suivants. Pour un nombre de cycles limité, on observe un allongement de l'éprouvette analogue à celui étudié en détail par Lehr (3). En augmentant le nombre de cycles au-delà de 50,

on observe en outre que les éprouvettes perdent progressivement leur forme géométrique initiale en raison de la formation et de la croissance de pointes se développant dans une direction sensiblement normale à l'axe primitif des éprouvettes. Ces excroissances (*fig.* 1), observées aussi bien



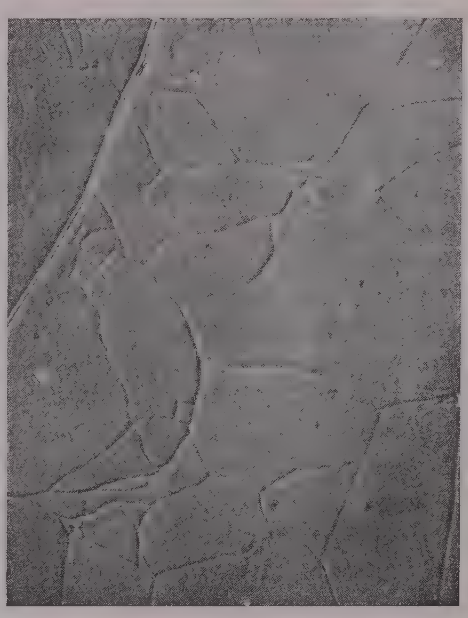


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Formation de pointes et d'excroissances à la surface de barreaux de fer soumis à 500 cycles thermiques de part et d'autre de A_3.
a. Dimensions du barreau cylindrique avant les cycles; *b*. Même barreau après 500 cycles;
c. Barreau de forme parallélépipédique après 500 cycles.
G = 1,5.

Fig. 2. — Structure polygonisée observée sur une section droite d'une excroissance.
Observation en contraste interférentiel.
G = 600.

avec le fer Armco qu'avec des fers de plus grande pureté, sont d'autant plus longues que le nombre de cycles imposés et la pureté du métal sont plus grands. Elles peuvent atteindre 4 à 5 mm de longueur après 500 cycles. Les éprouvettes cylindriques présentent des pointes ayant sensiblement la forme de petits cônes qui se développent au hasard sur les parois du cylindre. Dans le cas des éprouvettes parallélépipédiques au contraire, toutes les pointes prennent naissance à l'aplomb des arêtes primitives des bases ou des faces latérales du parallélépipède. Dans ce dernier cas, les pointes ont une section plus aplatie suivant un plan parallèle à l'axe de l'éprouvette.

Un facteur apparaît prépondérant dans la formation des excroissances : aussi bien sur les éprouvettes de fer en poudre comprimé que de fer compact mises en forme par usinage, les pointes ne se forment que si le métal n'est pas soumis avant les cycles à un recuit plus ou moins prolongé en phase α. Si l'on soumet au contraire le métal à un recuit préliminaire même de 1 h à 890°, on n'observe plus de pointes de dimensions macroscopiques mais une infinité de très petites pointes.

L'examen par micrographie et par les rayons X suivant l'axe des pointes montre que leur extrémité est constituée par un monocristal très fortement polygonisé quelle que soit la pureté du fer (*fig.* 2).

Enfin un dernier fait très important apparaît : c'est la formation de pores de dimensions visibles à l'échelle soit microscopique, soit macroscopique, disposées au cœur de l'échantillon sensiblement à l'aplomb de chacune des pointes.

En conclusion, les fortes déformations plastiques accompagnant la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ du fer sont susceptibles de provoquer des transports de matière très importants comme le montrent les excroissances macroscopiques se développant à la surface des échantillons. Ces fortes déformations s'accompagnent également de la génération d'une quantité très élevée de dislocations comme le montrent la structure fortement polygonisée des échantillons et la formation de pores macroscopiques due à la sursaturation de lacunes.

(1) G. Cizeron et P. Lacombe, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 409.

(2) *J. Metals*, **4**, 1952, p. 1039.

(3) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 204.

(4) Trois fers ont été comparés : fer doux type Armco purifié par traitement prolongé dans H_2, fer du Prof. Fast (laboratoire Philips à Eindhoven) et fer pur préparé au Bisra dont les impuretés principales étaient $C = 0,0028$; $Si = 0,0024$; $Al = 0,003$; $O_2 = 0,002$; $N_2 = 0,002$ et $S = 0,006$.

(5) W. Koster, *Archiv. Eisenhüttenwesen*, **14**, 1940-1941, p. 271.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Orbitales 3 d dans les liaisons enzyme-métal-substrat.* Note (*) de Mme **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les métaux utilisés en catalyse enzymatique peuvent être divisés en deux groupes principaux : 1° ceux qui ne possèdent pas d'orbites 3 *d* utilisables pour des liaisons hybrides, mais qui sont fortement électropositifs et forment des complexes essentiellement électrostatiques. Ce sont les éléments des premiers sub-groupes A (exemple : Mg, Al, Ca, Ba) et sub-groupes B (exemple : Zn). Les ions soit divalents soit trivalents de ces métaux qui ont un grand potentiel rédox peuvent jouer le rôle d'oxydant dans les catalyses biologiques. 2° Les

éléments qui possèdent des orbites $3d$ contenant des électrons impairs. Après appariement de ces électrons, une ou deux orbites $3d$ peuvent être libérées pour des liaisons de coordination. Tels sont les ions des éléments des derniers sub-groupes A (Mn), du groupe VIII tels que Fe, Co, Ni et des premiers sub-groupes B tels que Cu et Ag. Ils peuvent selon leur changement d'état de valence être réducteurs ou oxydants.

Remarque. — Les mots « donneur » et « accepteur » n'ont pas tout à fait le même sens quand on les emploie pour la formation de complexe de coordination et comme je les utilise dans les réactions d'oxydoréduction. Dans la formation du complexe de coordination le groupement dit « donneur » a une *paire libre* utilisable simplement dans la liaison mais qui lui revient en cas de dissociation.

Pour la réaction d'oxydoréduction qu'est la catalyse enzymatique il y a, comme je l'admets, effectivement passage *d'un électron* du « donneur » sur « l'accepteur » amorçant la dissociation du complexe, d'où changement transitoire de valence de l'ion métal. C'est ainsi que Co^{++} qui forme des complexes de coordination avec des agents chélatants possédant une paire libre pouvant occuper une des orbites de liaison (il joue donc dans ce complexe le rôle d'acceptateur d'une paire) devient réducteur, c'est-à-dire « donneur » d'un électron en présence d'un agent fortement électronégatif, provoquant le passage transitoire à un état de valence plus élevé.

I. Complexes électrostatiques. — Avec des ions métalliques ne donnant que des complexes électrostatiques parce qu'ils sont très fortement électropositifs et ne possèdent pas d'orbites $3d$ vacantes, les agents chélatants ne doivent pas être trop polarisables pour donner des complexes stables. En effet avec des groupements faiblement électronégatifs, si le rayon ionique de l'ion central est petit, la charge de cet ion peut être neutralisée, ce qui cause une instabilité pour le complexe en même temps qu'une possibilité de catalyse par oxydation de l'agent chélatant, qui alors du point de vue catalyse, joue le rôle de substrat. Par conséquent un groupement fortement électronégatif (un noyau pyrrol par exemple) peut donner des liaisons assez stables quoique Log K petit. Au contraire avec des groupements faiblement électronégatifs il peut former des liaisons de log K plus élevé mais instables par le fait que l'agent chélatant peut neutraliser l'ion central. Le potentiel rédox de l'ion central peut provoquer une réaction catalytique d'autant plus que : 1° le potentiel rédox est élevé; 2° le rayon ionique de l'ion métal activateur est petit. C'est ainsi que Ba^{++} qui a un potentiel rédox de 2,9 eV mais un rayon ionique de 1,43 Å est beaucoup moins actif de Mg^{++} dont le potentiel rédox est de 2,34 eV mais le rayon ionique de 0,78 Å. Cependant pour des molécules de substrat longues Ca^{++} peut être très actif (2,87 eV et 1,06 Å).

En résumé, les addenda, représentés par les groupements de l'enzyme qui forment avec l'ion métal le coenzyme, doivent être fortement électronégatifs,

alors que les substrats, sur lesquels ce coenzyme peut être actif, doivent être liés à l'ion métal par un groupement faiblement électronégatif.

Comme nous l'avions déjà établi (1) par les énergies de liaison, on doit avoir dans le complexe de transfert de charge enzyme-métal-substrat : $\operatorname{Log} K_{\text{addenda}} < \operatorname{Log} K_{\text{subs}}$.

II. Complexes de transition utilisant les orbitales $3d$. — Les ions actifs en catalyse biologique sont spécialement ceux dont la formation de complexes de coordinance provoque l'appariement des électrons $3d$. En effet les ions métalliques possédant, avant la formation de complexes, deux orbites $3d$ libres, donnent des complexes à orbites internes quelle que soit l'électronégativité du substrat et sans dépense d'énergie. Ils sont par ce fait inertes en catalyse biologique.

Le complexe enzyme-métal-substrat peut être au plus de coordination 4 avec la possibilité de passer à la coordination 6 en présence d'un substrat spécifique. Dans la formation du complexe de coordination 4 les groupements de liaison les plus électronégatifs créent l'hybridation tétraédrique sp^3, alors que les groupements de liaison faiblement électronégatifs favorisent l'hybridation carrée dsp^2.

Cas sp^3. — Dans le cas où le coenzyme forme un complexe d'hybridation sp^3, il y a possibilité de formation d'un complexe hexavalent $sp^3 d^2$ avec des substrats suffisamment électronégatifs, cependant il s'exercera entre addenda et substrat une répulsion rendant ce complexe instable.

Avec des substrats faiblement électronégatifs peuvent se former des complexes octaédriques d^2sp^3. Mais si le substrat approche suffisamment de l'ion central (substrat petit, rayon de l'ion central court) il dépendra d'un potentiel rédox assez grand pour qu'il y ait transfert d'un électron du substrat sur l'ion central amorçant la réaction catalytique. Pour montrer qu'il y a bien réduction transitoire de l'ion central dans les réactions d'oxydation enzymatique, étudions les réactions de la catalase et de la péroxydase au cours desquelles on a fait des mesures magnétiques (2). Le coenzyme est constitué par $Fe^{+++}(py)_4$, le moment magnétique indique 5 électrons impairs (complexe sp^3). Catalase : 1° En présence de H_2O_2 : 3 électrons impairs correspondant à l'appariement de deux électrons $3d$; 2° Puis 2 électrons impairs. Or il n'est pas possible d'apparier 3 électrons pour qu'il en reste 2. D'autre part en présence d'un oxydant, une seconde molécule H_2O_2 ne peut intervenir que comme réducteur en déplaçant une molécule $O=O$. Donc en présence de deux molécules de H_2O_2 il se produit d'abord un complexe ferreux d^2sp^3 par passage d'un électron du substrat sur l'ion central. 3° La formation de $O=O$ provoque la dissociation du complexe en l'oxydant, d'où retour à l'état enzyme à 5 électrons $3d$. La réaction péroxydasique est comparable mais la seconde molécule H_2O_2 est remplacée par un réducteur qui se lie à O.

En présence de CO, il se forme un complexe diamagnétique stable avec la

catalase; ici le substrat est donneur d'une paire pour liaison de coordinance après appariement des électrons $3d$ (*figure*).

Cas dsp^2. — Quand l'ion métal est lié à des groupements faiblement électronégatifs de l'enzyme, le coenzyme donne un complexe carré dsp^2. En présence d'agents chélatants faiblement électronégatifs il peut donner un complexe d^2sp^3 stable. En présence d'un dipôle tel qu'un aminoacide, le champ créé par le

électrons 3d de Fe^{+++} dans catalase et peroxydase
catalase-H_2O_2, peroxydase-H_2O_2
catalase-$2H_2O_2$, peroxydase-H_2O_2-HR
catalase réduite + 2CO

groupement fortement électronégatif va tendre à faire passer le complexe dsp^2 à l'hybridation sp^3d^2 par promotion d'un des électrons $3d$ vers une orbitale $4d$ de plus grande énergie. Si le potentiel rédox est suffisamment négatif, un des électrons $4d$ sera capté par le substrat, d'où changement de valence de l'ion central.

Ceci n'est possible que si le complexe carré est suffisamment paramagnétique pour qu'il y ait formation de liaisons avec un agent chélatant supplémentaire. C'est ainsi que les complexes dsp^2 de Mn^{++} avec un moment de 3,9 μ et de Co^{++} avec 1,7 μ peuvent donner des complexes octaédriques avec deux substrats ou un agent chélatant à partir du coenzyme carré; il n'en est plus de même pour Cu^{++} et Ni^{++} dont les complexes carrés sont diamagnétiques.

Les groupements de l'enzyme qui donnent avec l'ion métal un coenzyme carré plan sont faiblement électronégatifs, d'où un Log K grand alors que l'agent chélatant fortement électronégatif donne un Log K petit. D'où [1] $\log K_a > \log K_s$.

Cas particuliers. — Cu^{++} a un seul électron impair, s'il est lié à deux agents chélatants, avec des groupements de liaisons d'électronégativités différentes il pourra y avoir équilibre instable entre un état dsp^2 cuprique et un état sp^3 cupreux, pouvant amorcer une réaction catalytique entre les substrats en liaison avec l'ion central [1].

Même phénomène pour Ni^{++} en présence d'oxygène.

(*) Séance du 17 septembre 1956.

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2003.

(2) H. Theorell et Ehrenberg, *Arch. Bioch. and Bioph.*, 41, 1952, p. 442-461.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du chlorure et du bromure d'aluminium sur les pentoxydes de niobium et de tantale.* Note de M. **Marcel Chaigneau**, présentée par M. Paul Lebeau.

Nous avons signalé, dans une Note précédente (1), que l'iodure d'aluminium réagit, sous vide, à 230° sur les pentoxydes de niobium et de tantale. Les composés que nous avons isolés sont le pentaiodure de tantale, le triiodure de niobium et l'oxyiodure de niobium. Par analogie, il nous a paru intéressant d'étudier l'action du chlorure et du bromure d'aluminium sur ces mêmes pentoxydes. Le procédé utilisé consiste à chauffer, dans un tube en verre pyrex scellé sous vide, un mélange d'oxyde et d'halogénure d'aluminium en quantités calculées pour que ce dernier entre intégralement en réaction selon le schéma suivant :

$$3\,Me_2O_5 + 10\,X_3Al \rightarrow 6\,X_5Me + 5\,Al_2O_3$$

où

$$Me = Nb \quad ou \quad Ta \qquad et \qquad X = Cl \quad ou \quad Br.$$

Le chlorure et le bromure d'aluminium employés ont été préalablement purifiés par sublimations sous vide.

Action du chlorure d'aluminium. — Plusieurs expériences ont été faites avec le pentoxyde de niobium à 230, 300 et 400°. Dans tous les cas, après 48 h de chauffage, le contenu du tube était coloré en jaune. En le soumettant à la sublimation fractionnée entre 200 et 240°, on peut en séparer : tout d'abord quelques cristaux de trichlorure d'aluminium en excès, ensuite des cristaux jaunes décomposables à l'air humide en acide chlorhydrique et pentoxyde de niobium, répondant à la formule du pentachlorure de niobium (Cl_5Nb, calculé %, Nb 34,39; Cl 65,61; trouvé %, Nb 34,19; Cl 65,86). Enfin, un feutrage abondant de cristaux blancs dont l'analyse correspond à un oxychlorure de niobium (Cl_3ONb, calculé %, Nb 43,15; Cl 49,41; trouvé %, Nb 42,41; Cl 49,81). La vitesse de réaction croît de 230 à 400°; à cette dernière température, le rendement en pentachlorure est de l'ordre de 30 % alors que celui de l'oxychlorure est plus élevé. La formation simultanée de ces deux composés est explicable par la superposition de réactions telles que :

$$Nb_2O_5 + 2\,Cl_3Al \rightarrow 2\,Cl_3ONb + Al_2O_3$$

et

$$Nb_2O_5 + 3\,Cl_5Nb \rightarrow 5\,Cl_3ONb \quad (^2).$$

Le mélange de pentoxyde de tantale et de chlorure d'aluminium a été chauffé à 400° pendant 48 h. Après refroidissement, le contenu du tube est formé de microcristaux aciculaires de couleur jaune pâle qui, par

sublimation à 200°, abandonnent des traces de trichlorure d'aluminium. Une deuxième sublimation, à 250°, fournit un composé jaune orangé parfaitement cristallisé, ayant la composition du pentachlorure de tantale (Cl_5Ta, calculé %, Ta 50,50; Cl 49,50; trouvé %, Ta 50,71; Cl 50,07). Après séparation totale du chlorure de tantale, le résidu est entièrement formé d'alumine.

Action du bromure d'aluminium. — Les mélanges d'halogénure et de pentoxyde ont été, dans les deux cas, chauffés pendant 24 h à 200°. On observe, au cours de cette préparation, un très faible dégagement de brome, qu'on peut éliminer à 140° ainsi que le tribromure d'aluminium en excès. Finalement, on trouve, en chauffant à 240°, d'une part un sublimé de pentabromure de niobium sous forme de cristaux rouge grenat pouvant atteindre 1 cm de long (Br_5Nb, calculé %, Nb 18,87; Br 81,13; trouvé %, Nb 18,80; Br 80,33); d'autre part le pentabromure de tantale sous forme de belles aiguilles orangées de 2 à 3 mm (Br_5Ta, calculé %, Ta 31,16; Br 68,84; trouvé %, Ta 31,56; Br 69,20).

En résumé, nous avons montré qu'il est possible de préparer aisément le pentachlorure de tantale et les pentabromures de niobium et de tantale anhydres par action des halogénures d'aluminium correspondants sur les oxydes. Remarquons toutefois que l'action du chlorure d'aluminium sur le pentoxyde de niobium conduit à la formation simultanée d'oxychlorure de niobium dont la séparation ultérieure du pentachlorure de niobium se présente comme dans le cas du procédé Oerstedt.

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 263.
(2) H. Sainte-Claire Deville et L. Troost, *Comptes rendus*, 64, 1867, p. 294.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouveau procédé d'extraction du gallium.* Note (*) de M. **Pierre de la Bretèque**, présentée par M. Louis Hackspill.

Toutes les bauxites françaises renferment une faible proportion de gallium. Il serait possible de récupérer ce métal, au cours de la préparation de l'alumine pure par le procédé Bayer, en utilisant une électrolyse avec cathode de mercure.

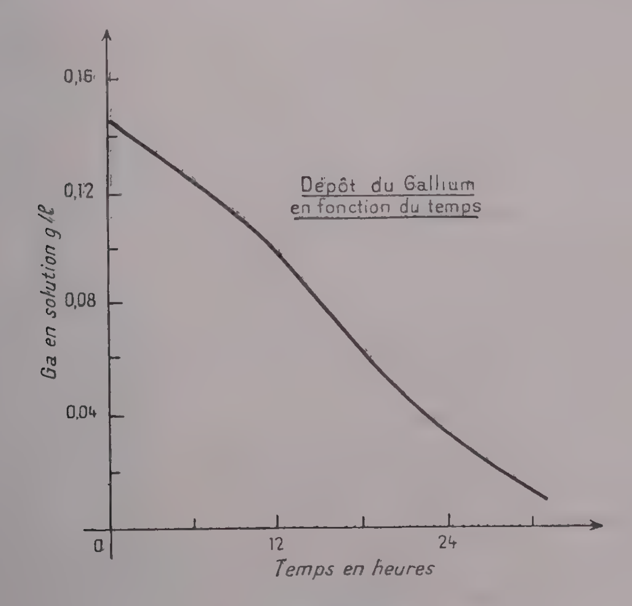
Les bauxites renferment de l'alumine, de l'oxyde de fer et quelques pour-cent de silice. On y rencontre également des oligoéléments, en particulier de 0,002 à 0,01 % de gallium. Au cours de l'extraction de l'alumine, les liqueurs d'attaque dissolvent le gallium et s'enrichissent peu à peu en cet élément : alors que dans le minerai le rapport pondéral Al/Ga est d'environ 4 000, il peut atteindre ainsi dans ces solutions des valeurs de l'ordre de 200.

L'extraction du gallium de ces eaux mères a intéressé un certain nombre de chercheurs et plusieurs procédés ont été proposés pour le récupérer [1]. Mais ces procédés altèrent plus ou moins les solutions, entraînant des pertes de soude et d'alumine et rendent ainsi onéreux le gallium obtenu.

Nous avons pu établir, par la voie électrochimique, une nouvelle méthode pour extraire le gallium de ces liqueurs-mères sans les altérer. Malgré leur richesse relative en gallium, ces solutions ont une concentration trop faible — 0,1 à 0,2 g/l de Ga — pour permettre un dépôt électrolytique direct de ce métal. Mais il est possible, dans des conditions tout à fait particulières, d'obtenir un dépôt sur le mercure, d'où il sera facile d'extraire ensuite le gallium. Voici les conditions essentielles de cette électrolyse [2] :

1° Les solutions à traiter sont placées dans un récipient cylindrique dont le fond est garni d'une couche de mercure de quelques millimètres d'épaisseur, constituant la cathode; une anode de nickel plonge dans la solution.

2° Le potentiel de la cathode doit être — en valeur absolue — d'au moins 1,9 V par rapport à l'électrode à hydrogène, ce que l'on obtient par l'application d'une densité de courant à la cathode de 0,5 A/dm², avec une tension aux bornes de 4 V environ.



3° La cathode de mercure doit être agitée énergiquement, sans cependant aller jusqu'à l'émulsion. Il ne s'agit pas là d'un battage ou d'un brassage, mais plutôt d'un balayage très énergique. On peut parvenir à ce résultat au moyen d'un agitateur en forme de T renversé, la partie horizontale formée d'une baguette cylindrique d'un diamètre de 1 cm

étant à demi immergée dans le mercure. La longueur de cette partie horizontale devra être d'environ 0,7 fois le diamètre du récipient, et la vitesse de rotation telle que l'on ait environ.

$$r\omega^2 = 400 \text{ C. G. S.}$$

4° Il y a intérêt à séparer, au moyen de diaphragmes, le liquide oxydé qui entoure les anodes du reste de l'électrolyte; on peut employer pour cela des sacs en forte toile, qui ont l'avantage d'offrir peu de résistance au passage du courant.

5° Enfin la température doit être aussi près que possible de 50° C.

Le gallium se dépose sur le mercure avec un rendement, par rapport à la quantité d'électricité dépensée, d'environ 5 %. Comme on peut le voir sur le graphique, ce dépôt semble indépendant de la concentration en gallium de l'électrolyte, et sensiblement proportionnel au temps jusqu'à épuisement de la solution.

On obtient ainsi non un amalgame, car la solubilité du gallium dans le mercure est très faible ([3]), mais probablement une dispersion. On peut ainsi accumuler jusqu'à environ 1 % en poids de gallium dans le mercure.

Indépendamment du dépôt du gallium sur le mercure on obtient un dépôt d'un peu de silicium, ainsi que des réactions de réduction par l'hydrogène naissant sur la cathode : le vanadium en solution est notamment précipité, sous la forme d'un composé qui semble être un hypovanadate d'aluminium, ce qui permet de récupérer des composés vanadifères plus riches que les produits habituellement récupérés (teneur en V de 30 à 40 %, absence de As et P nuisibles pour les aciers). D'autre part, les solutions d'aluminate de soude ressortent du traitement épurées, ce qui peut permettre par la suite d'obtenir une alumine plus pure.

L'utilisation d'une cathode de mercure agitée a déjà été préconisée pour des séparations analytiques en milieu acide. Mais il semble que l'on ne se soit pas attaché à l'étude des conséquences de la nature de cette agitation. Nous pensons que l'électrolyse avec cathode de mercure, pratiquée dans les conditions particulières d'agitation que nous venons de décrire, constitue un moyen de réduction extrême qui pourrait être appliqué à d'autres cas. Ici notamment nous obtenons une réduction des ions V^{5*} en milieu très alcalin, ce qui semble impossible par d'autres moyens. Si l'on s'écarte des conditions que nous venons de décrire, non seulement le dépôt du gallium ne se produit plus, mais la précipitation du vanadium et les autres phénomènes signalés disparaissent également.

L'application de ce procédé à l'échelle industrielle entraînera une diminution très sensible du prix actuel du gallium. Ceci devrait constituer un encouragement pour tous ceux qui ont travaillé à des utilisations de ce métal, et qui en général ont été rebutés par son prix trop élevé.

(*) Séance du 24 septembre 1956.

(1) *Voir* notamment les brevets français nos **969.033** (Pechiney, 1950) et **1.079.718** (Pechiney, 1951) et le brevet U. S. A. nos **2.598.777** (Alumin. Cy. of America, 1952).

(2) P. de la Bretèque, *Études sur le gallium en vue de son extraction au cours de la fabrication de l'alumine*, Lausanne, Imprimerie Vaudoise, 1955.

(3) N. A. Puschin, S. Stepanovic et V. Stajic, *Z. anorg. allg. Chem.*, **209**, 1932, p. 329.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Premières études sur la structure chimique d'un nouvel antibiotique, la congocidine*. Note (*) de M. **Marc Julia** et Mlle **Nicole Joseph**, présentée par M. Marcel Delépine.

La congocidine $C_{18}H_{26}O_3N_{10}$ est progressivement dégradée par les alcalis. On obtient d'abord une base $C_{15}H_{20}O_3N_6$, de l'ammoniac et de la glycocyamidine (HN=C(NH)NH CH_2 CO, cyclique). Puis la base en N_6 est elle-même hydrolysée en donnant de l'ammoniac et un composé amphotère $C_{15}H_{19}O_4N_5$ qui donne à son tour par dégradation plus poussée de la β-alanine et un autre composé amphotère $C_{12}H_{14}O_3N_4$.

La congocidine est un antibiotique produit par un streptomyces et décrit pour la première fois par Cosar, Ninet, Pinnert-Sindico et Preud'homme (1) qui attribuèrent au chlorhydrate la formule $C_{10}H_{21}O_3N_5$, ClH. Plus tard, Despois et Ninet (2) préférèrent $C_{17}H_{25}O_2N_9$, 2 ClH. L'étude de sa structure a été entreprise (3).

Les dérivés de la congocidine qui ont été étudiés fixent très énergiquement de l'eau, ce qui rend leur analyse difficile. On a indiqué ici leurs points de fusion instantanée (bloc), mais ils sont très peu nets et accompagnés de décomposition. La formule actuellement adoptée pour la base est $C_{18}H_{26}O_3N_{10}$.

Sels de congocidine. — Le chlorhydrate a été purifié par précipitation à l'acétone de ses solutions aqueuses et séché (20°, 0,5 mm, P_2O_5), F 228° ($C_{18}H_{26}O_3N_{10}$, 2 ClH, 2,5 H_2O, calculé %, C 39,42; H 6,06; N 25,54; Cl 12,93; H_2O 8,20; trouvé %, C 39,62; H 6,23; N 25,82; Cl 12,83; H_2O 8,20).

Le sulfate précipite en aiguilles quand on mélange des solutions aqueuses du chlorhydrate et de sulfate de sodium. On recristallise dans l'eau et sèche (20°, 0,5 mm, P_2O_5) F 288°. $C_{18}H_{26}O_3N_{10}$, SO_4H_2, 2,5 H_2O, calculé %, C 37,69; H 5,80 N 24,42; S 5,59; trouvé %, C 37,57; H 6,2; N 24,45; S 6,10).

L'hélianthate cristallise dans l'éthanol. F 224° ($C_{18}H_{26}O_3N_{10}$, 2 $C_{14}H_{15}O_3N_3S$, H_2O, calculé %, C 52,16; H 5,52; O 15,11; N 21,16; S 6,06; ion hélianthine 57,66; trouvé %, C 52,85; H 5,70; O 15,25; N 20,90; S 6,25; ion hélianthine 57,8). L'hydrolyse de cet hélianthate par le méthanol chlorhydrique redonne le chlorhydrate.

Le picrate est obtenu en mélangeant des solutions alcooliques du chlorhydrate et d'acide picrique, F 273° ($C_{18}H_{26}O_3N_{10}$, 2 $C_6H_3O_7N_3$, calculé %, C 40,54; H 3,63; N 25,22; trouvé %, C 40,52; H 3,85; N 25,00).

La congocidine ne contient pas de groupe OCH_3 ni CCH_3 mais des NCH_3. On ne trouve pas de fonction ayant un pK entre 3 et 11. C'est une base forte diacide. Elle ne contient ni ester, ni anhydride d'acide (hydroxamates), ni fonction carbonyle réactive. Quelques propriétés sont groupées dans le tableau I.

TABLEAU I.

Propriété	Congocidine (dichlorhydrate).	Base en N_6 (base).	Amphotère en N_5 (forme neutre).	Amphotère en N_4 (sulfate).
Formule	$C_{18}H_{26}O_3N_{10}$, $2ClH$, $2,5H_2O$.	$C_{15}H_{20}O_3N_6$.	$C_{15}H_{19}O_4N_5$, H_2O.	$C_{12}H_{14}O_3N_4$, SO_4H_2, $2H_2O$.
Spectre ultraviolet $\lambda m\mu$ ($\log \varepsilon$) pH 1 max	236 (4,37), 296 (4,39)	284 (4,34),	284 (4,28),	263 (4,41),
pH 1 min	266 (4,22)			
pH 13 max	305	245 (4,19), 300 (4,20)	245 (4,17), 307 (4,27)	240 (4,17), 280 (4,14)
pH 13 min	266 (dégradation)	230 (4,15), 265 (4,11)	228 (4,11), 268 (4,07)	225 (4,09), 262 (4,04)
pK	2 bases fortes	1 base 5,8	1 base 7, 1 acide 3	7 et 3,5
Guanidine Sakaguchi	Rose	—	—	—
» Weber	Rose	Vert	Vert	Vert
Amine aliphatique (Slyke)	—		—	—
Amine aromatique (Bratton-Marshall)	—	Vert	Vert	Vert
Cl_3Fe	—	Violet	Violet	Orangé
Colorant avec diazoïque	+	+	+	+
Réactif d'Ehrlich	Bleu	Jaune	Jaune	Jaune
Sel de Hg insoluble en milieu acide	+	+	+	+

La dégradation de la congocidine par les alcalis a pu être réalisée progressivement (tableau II). L'isolement des produits de dégradation est pratiquement quantitatif.

Tableau II

$C_{18}H_{26}O_3N_{10}$ → $C_3H_5ON_3$ glycocyamidine + NH_3 + $C_{15}H_{20}O_3N_6$

$C_{18}H_{26}O_3N_{10}$ → $C_3H_7O_2N_3$ glycocyamine + $2NH_3$ + $C_{15}H_{19}O_4N_5$

$C_3H_5ON_3$ → $C_3H_7O_2N_3$ → $C_2H_5O_2N + CO_2 + 2NH_3$ glycine

$C_{15}H_{20}O_3N_6$ → NH_3 + $C_{15}H_{19}O_4N_5$

$C_{15}H_{19}O_4N_5$ → $C_{12}H_{14}O_3N_4$ + $C_3H_7O_2N$ β-alanine

$C_{15}H_{20}O_3N_6$ → NH_3 + $C_{12}H_{14}O_3N_4$ + $C_3H_7O_2N$ β-alanine

Base en N_6, *glycocyamidine et ammoniac.* — Les solutions de congocidine dans la soude N à 20° libèrent une molécule d'*ammoniac* et laissent déposer en 1 h des aiguilles incolores qu'on recristallise dans l'éthanol aqueux, F 263° ($C_{15}H_{20}O_3N_6$, calculé %, C 54,20; H 6,06; N 25,29; PM 332,5; trouvé %, C 54,40; H 6,00; N 25,25; PM 318, cryoscopie acide acétique). Ce corps donne un *picrate*, F 242° ($C_{15}H_{20}O_3N_6$, $C_6H_3O_7N_3$, calculé %, C 44,92; H 4,13; N 22,45; trouvé %, C 44,85; H 4,25; N 22,40) et un *benzoate*, F 265° ($C_{22}H_{24}O_4N_6$, calculé %, C 60,54; H 5,54; N 19,26; trouvé %, C 60,3; H 5,6; N 19,20.) Autres propriétés (*voir* Tableau I).

La neutralisation des liqueurs mères de la base en N_6 montre la présence d'un équivalent d'une autre base de pK 4,8. Celle-ci a été isolée et identifiée à de la *glycocyamidine* (iminohydantoïne) authentique ([4]) par les pK, les Rf, les spectres I.R. et les points de fusion (et le mélange) des picrates, F 218-219° et des chlorhydrates, F 210° ($C_3H_5ON_3$, ClH, calculé %, C 26,58; H 4,46; N 31,00; Cl 26,16; trouvé %, C 26,60; H 4,35; N 30,45; Cl 26,20), diverses réactions colorées et l'hydrolyse en glycocyamine (acide guanidino-acétique).

Amphotère en N_5. — La base en N_6 se dissout dans la soude N à l'ébullition en libérant une autre molécule d'*ammoniac*. Il précipite par neutralisation un nouveau corps qu'on recristallise dans l'eau, F 167° ($C_{15}H_{19}O_4N_5$, H_2O, calculé %, C 51,27; H 6,03; N 19,93; H_2O 5,13; trouvé %, C 50,65; H 6,30; N 20,05; H_2O 5,85). *Picrate*, F 250° ($C_{15}H_{19}O_4N_5$, $C_6H_3O_7N_3$, calculé %, C 44,84; H 3,94; O 31,29; N 19,92; trouvé %, C 44,45; H 4,05; O 30,90; N 20,15). Autres propriétés (*voir* Tableau I).

Amphotère en N_4 *et* β-*alanine*. — Après ébullition 2,5 h de l'amphotère en N_5 dans la soude 10 N, on a détecté par son spectre ultraviolet et isolé sous forme de son sulfate peu soluble, F 240° un nouvel *amphotère* ($C_{12}H_{14}O_3N_4$, SO_4H_2, $2H_2O$, calculé %, C 36,36; H 5,09; N 14,14; S 8,09; trouvé %, C 36,30; H 4,95; N 14,30; S 8,60). Dans le mélange réactionnel, on a identifié la β-*alanine* par ses R_f dans plusieurs solvants. Elle a été isolée sous forme d'acide (naphtyl-1')-uréylène-3 propionique, F (et mélange) 203°, recristallisation puis 232° ($C_{14}H_{14}O_3N_2$, calculé %, C 65,10; H 5,46; N 10,84 trouvé %, C 65,25; H 5,50; N 10,87). Le spectre IR est identique à celui d'un échantillon authentique ([5]).

Des dégradations très poussées de la congocidine et des produits en N_6, N_5 ci-dessus, en milieu acide ont montré en outre la formation de *monométhylamine* (R_f, picrate), de *sarcosine* (R_f) et de CO_2.

Les propriétés de la congocidine rappellent celles de la « netropsin », un antibiotique isolé par Finlay, Hochstein, Sobin et Murphy ([6]) qui lui attribuaient la formule $C_{32}H_{48}O_4N_{18}$ et qui obtenaient deux bases $C_{15}H_{20}O_3N_6$ et $C_3H_5ON_3$ par dégradation alcaline. Tout récemment van Tamelen, White, Kogon et Powell ([7]) ont repris l'étude de cet antibiotique et proposé une formule $C_{18}H_{26}O_3N_{10}$ identique à celle de la congocidine. Ils l'ont dégradée

en $C_{15}H_{20}O_3N_6$, ammoniac et glycocyamine, ce qui implique au moins une grande similarité entre les deux produits.

(*) Séance du 24 septembre 1956.

(1) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1498.

(2) 6e *Congrès international de microbiologie*, Rome, 1953. *Riassunti delle communicazioni*, **1**, n° 162, p. 241.

(3) M. le Professeur Paul nous a fourni la congocidine.

(4) I. S. Bengelsdorf, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1953, p. 3138.

(5) C. Neuberg et A. Manasse, *Ber.*, 38, 1905, p. 2359.

(6) *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1951, p. 341.

(7) *Ibid.*, **78**, 1956, p. 2157.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction par* $LiAlH_4$ *de deux tétrahydrofurannes homologues à chaînes latérales substituées par le groupement nitrile.* Note de M. **Vladimir C. Arsenijevic** et Mme **Danica Dj. Stefanovic**, présentée par M. Marcel Delépine.

Réduction par $LiAlH_4$ du tétrahydrofuryl-acétonitrile (I) et du tétrahydrofuryl-butyronitrile (II). Avec ce dernier on obtient l'amine (VI) prévue. Avec (I) on obtient, par réarrangement moléculaire, de l'ε-hydroxycapronitrile (III) et de la méthyl-5-tétrahydrofurylamine (V).

Nous avons étudié la réduction par $LiAlH_4$ de deux homologues du tétrahydrofuranne qui ne diffèrent que par la longueur de la chaîne latérale : le tétrahydrofuryl-acétonitrile (I) et le tétrahydrofuryl-butyronitrile (II). Nous pensions obtenir, à partir de (I) le tétrahydrofuryl-2 amino éthane (IV) déjà synthétisé par Windaus et Dalmer (1) et par Takamoto (2), dont les constantes sont : $É_{754}$ 173°, picrate, jaune orangé, F + 129°; $E_{20,3}$ 36-35°, oxalate, F — 146°.

L'amine que nous avons obtenue n'a pas les mêmes constantes et, par surcroît, nous avons obtenu un deuxième corps dont la formation peut s'expliquer par une combinaison préalable entre $LiAlH_4$ et (I). La réduction de (II) est normale.

Les formules ci-dessous rendent compte des réactions :

$$(I)\ C_4H_7O{-}CH_2{-}CN \xrightarrow{LiAlH_4} LiAl[O{-}(CH_2)_5{-}CN]_4 \xrightarrow{4H_2O} HO{-}(CH_2)_5{-}CN + LiOH + Al(OH)_3\ (III)$$

$$(I) \xrightarrow{LiAlH_4} \left[C_4H_7O{-}CH_2{-}(CH_2){-}NH_2 \right] (IV) \rightarrow CH_3{-}C_4H_6O{-}CH_2{-}NH_2\ (V)$$

$$C_4H_7O{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2\ (II) \rightarrow C_4H_7O{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2\ (VI)$$

Mode opératoire. — Nous avons d'abord synthétisé le tétrahydrofuryl-acétonitrile (3) (I) $É_{13}$ + 92°,5, n_D^{15} 1,4490, en faisant agir CNK sur le bromure de tétrahydrofurfuryle, et le tétrahydrofuryl-butyronitrile (II) $É_{13}$ +118-119°, en chauffant à reflux le chlorure de tétrahydrofurylpropyle avec CNK, dans l'alcool dilué, pendant 24 h (4).

Nous avons ensuite réduit ces deux substances pour obtenir (III), (V) et (VI). La réduction a été faite dans un ballon, muni d'un agitateur mécanique, en atmosphère d'azote, dans l'éther anhydre, en ajoutant un excès de 20 % de $LiAlH_4$. Après l'addition de $LiAlH_4$, on chauffe lentement au bain d'huile jusqu'à 50° et on maintient cette température 3 à 4 h. On hydrolyse ensuite le complexe formé en ajoutant de l'eau, de la soude à 15 % et, encore une fois, de l'eau. Par exemple, pour 1 g de $LiAlH_4$ on met 1 g d'eau, 1 g de NaOH à 15 % et, enfin, 3 g d'eau (5). On chasse l'éther et on acidifie le résidu par ClH à 10 %. Si on a réduit (II) on obtient l'amine (VI). Si on a réduit (I) on épuise l'acide par l'éther pour extraire l'ε-hydroxycapronitrile (III) qu'on obtient avec un rendement de 20 % et ensuite l'amine (V) est obtenue par les techniques usuelles.

Propriétés : L'ε-*hydroxycapronitrile* (III) est un liquide incolore, très soluble dans l'eau.

$É_{17}$ 147°; d_{21}^{21} 0,9676, n_D^{21} 1,4432. Analyse élémentaire : calculé %, C 63,68; H 9,72; N 12,37; trouvé %, C 63,41; H 9,66; N 12,14.

Identification par la formation de l'ε-*bromocapronitrile* (6). $É_{15}$ + 134°; n_D^{24} 1,4754.

La méthyl-5 tétrahydrofurfurylamine (V) est un liquide incolore qui absorbe fortement CO_2, $É_{20,3}$ + 76°. Picrate (eau ou alcool), aiguilles jaune clair F + 117°. Analyse élémentaire pour $C_6H_{13}ON.C_6H_3O_2N_3$, calculé %, C 41,85; H 4,67; N 16,20; trouvé %, C 41,67; H 4,45; N 16,20.

Oxalate (alcool), aiguilles blanches F + 112°. Analyse élémentaire pour $C_6H_{13}ON.C_2H_2O_4$, 1/2 H_2O, calculé %, C 44,88; H 7,52; N 6,54; trouvé %, C 44,99; H 7,97; N 6,28; H_2O de cristallisation, calculé %, 4,66; trouvé %, 4,60; Rdt 60-65 %.

Pour le *tétrahydrofuryl-4 amino-1 butane*. É + 96°. Picrate (eau) aiguilles jaunes F + 194°. Oxalate (eau) aiguilles blanches F + 105°. Analyse élémentaire pour $C_8H_{17}ON.C_2H_2O_4$, 1/2 H_2O, calculé %, 5,64; trouvé %, N 5,79; Rdt 70 %.

Tous les points de fusion ont été déterminés au bloc de Kofler.

L'obtention de (III) et de (V) peut s'expliquer par des interactions entre la fonction nitrile et le noyau qui sont plus proches dans le tétrahydrofuryl-acétonitrile que dans le tétrahydrofuryl-butyronitrile.

(1) *Ber*, **53**, 1920, p. 2304.

(2) *Chem. Zentr.*, **10**, 1928, p. 2399.

(3) *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 720.
(4) *Monatsh.*, 84, 1953, p. 993.
(5) M. Mihailovic, *Thèse*, Université de Belgrade, 1954.
(6) *J. Org. Chem.*, 14, 1949, p. 37.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation de l'acide benzamido-2 chloro-3 propionhydroxamique*. Note de MM. **Roger Ratouis** et **Robert Behar**, présentée par M. Paul Pascal.

Au cours d'un essai de synthèse de l'amino-4 isoxazolidone-3 selon Folkers (1), on a trouvé que, sous l'action d'agents alcalins, l'acide benzamido-2 chloro-3 propionhydroxamique conduit à deux composés différents suivant les conditions opératoires : la benzamido-4 isoxazolidone-3 ou la phényl-2 carbohydroxamido-4 oxazoline.

L'acide benzamido-2 chloro-3 propionhydroxamique peut, suivant la proportion d'agent alcalin dans le milieu, réagir sous deux formes différentes.

La forme (A) se manifeste en présence d'une molécule d'hydroxyde alcalin, suivant la réaction (I)

$$C_6H_5-CO-NH-\underset{\displaystyle CH_2Cl}{\underset{|}{CH}}-CO-NHOH \xrightarrow{+1\,OH^-} C_6H_5-CO-NH-\underset{\displaystyle CH_2Cl}{\underset{|}{CH}}-CO-NHO^- \quad (I)$$

Forme (A).

La forme (B) se manifeste en présence de deux molécules d'hydroxyde alcalin, suivant la réaction (II)

$$C_6H_5-CO-NH-\underset{\displaystyle CH_2Cl}{\underset{|}{CH}}-CO-NHOH \xrightarrow{+2\,OH^-} C_6H_5-\underset{\displaystyle O^-}{\underset{|}{C}}=N-\underset{\displaystyle CH_2Cl}{\underset{|}{CH}}-CO-NHO^- \quad (II)$$

Forme (B).

Ces deux formes sont instables, par suite de l'élimination de l'atome de chlore et cyclisation.

La forme (A), par estérification interne de la fonction acide hydroxamique [M. E. Waldstein (2)] conduit au cycle de l'isoxazole [réaction (III)].

$$C_6H_5-CO-NH-\underset{\displaystyle CH_2Cl}{\underset{|}{CH}}-CO-NHO^- \rightarrow C_6H_5-CO-NH-CH\text{———}CO + Cl^- \quad \text{(cycle : } CH-CH_2-O-NH-CO\text{)} \quad (III)$$

Par contre la forme (B) se cyclise, préférentiellement, du côté de la

fonction amide sous sa forme énolique [R. H. Wiley et L. L. Bennett [3]] avec création du cycle de l'oxazole [réaction (IV)].

$$C_6H_5-\underset{\substack{| \\ O^-}}{C}=N-\underset{\substack{| \\ CH_2Cl}}{CH}-CO-NHO^- \rightarrow C_6H_5-C\overset{\quad}{=}N \ldots O \ldots CH_2 \ldots CH-CO-NHO^- + Cl^- \quad \text{(IV)}$$

D'après ce qui précède, la transformation quantitative d'une molécule d'acide benzamido-2 chloro-3 propionhydroxamique en benzamido-4 isoxazolidone-3 ne doit nécessiter qu'une seule molécule de potasse. Or, si l'on fait réagir une molécule de potasse sur une molécule d'acide hydroxamique, en suspension dans l'eau, on observe la dissolution de l'acide, puis la précipitation lente d'un composé dont l'analyse montre qu'il représente la moitié de l'acide de départ; dans la solution, on retrouve l'autre moitié transformée en sel de potassium de l'isoxazolidone attendue.

La connaissance des pK de l'acide hydroxamique de départ (pK 9,8) et de l'isoxazolidone (pK 5,8) permet d'expliquer ce phénomène par la réaction de l'isoxazolidone au fur et à mesure de sa formation sur le sel de potassium de l'acide hydroxamique non encore transformé avec obtention du sel de potassium de l'isoxazolidone et d'acide hydroxamique libre qui ne peut plus participer à la réaction.

Par ailleurs, on observe, en même temps que l'apparition lente d'un précipité dans la solution, la chute du pH de cette solution de pH 10 à pH 6,5 en 15 h; la vitesse de cette variation correspond à la vitesse de la cyclisation de la forme (A) de l'acide hydroxamique qui est donc une réaction très lente. Il apparaît par suite que la quantité de potasse nécessaire à la transformation de tout l'acide benzamido-2 chloro-3 propionhydroxamique en benzamido-4 isoxazolidone est de deux molécules de potasse pour une molécule d'acide. Si ces deux composés sont mis instantanément en contact, le pH de la solution décroît de pH 12 à pH 10,2 et l'acide hydroxamique se dissout totalement. L'analyse de la solution montre la présence du sel de potassium de la phényl-2 carbohydroxamido-4 Δ 2-oxazoline à côté d'un peu de benzamido-4 isoxazolidone-3. En effet l'acide hydroxamique réagit alors sous la forme (B) et conduit à un cycle oxazolinique.

Pour éviter que la cyclisation ne se produise dans ce sens, il suffit de ne pas mettre en contact l'acide et la totalité de la potasse mais d'ajouter ce réactif à une vitesse telle qu'il ne soit jamais en excès à côté de l'acide hydroxamique sous la forme (A) de telle manière que la forme (B) ne prenne pas naissance. Cette condition est réalisée si l'on maintient le pH de la solution à une valeur inférieure au pK de l'acide benzamido-2 chloro-3

propionhydroxamique, soit 9,8. L'addition de potasse est alors très lente et l'on obtient presque exclusivement la benzamido-4 isoxazolidone-3 sous forme de son sel de potassium, à côté d'un peu du sel de potassium de la phényl-2 carbohydroxamido-4 Δ 2-oxazoline.

En conclusion, on voit que selon le pH auquel on maintient le milieu (c'est-à-dire suivant la vitesse d'introduction de l'agent alcalin), on peut obtenir à partir d'une molécule d'acide benzamido-2 chloro-3 propionhydroxamique soit une oxazoline substituée par introduction rapide de deux molécules de potasse, le pH élevé obtenu ainsi favorisant l'énolisation de l'amide [réactions (II), (IV)], soit une isoxazolidone substituée par introduction lente et à pH contrôlé de deux molécules de potasse, ce qui est une préparation très intéressante de ce composé.

La partie expérimentale fera l'objet, ailleurs, d'une publication détaillée.

(1) Ch. H. Stammer, A. N. Wilson, F. W. Holly et K. Folkers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2346.

(2) M. H. Waldstein, *Lieb. Ann.*, 181, 1876, p. 384.

(3) R. N. Wiley et L. L. Bennett Jr, *Chem. Rev.*, 44, 1949, p. 456.

PHYSIOLOGIE. — *Caractères de la protection exercée par l'acide ascorbique contre la carence* B_1. Note (*) de Mlle **Thérèse Terroine** (1), présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'administration d'acide ascorbique à un stade avancé de la carence B_1 chez le Rat provoque une amélioration rapide, considérable mais temporaire de l'évolution pondérale, de l'appétit et de la durée de survie. L'adjonction d'acide ascorbique dès le début de la carence B_1 détermine une réduction très importante mais non totale de la pyruvicémie, malgré un épuisement pratiquement complet du foie en vitamine B_1.

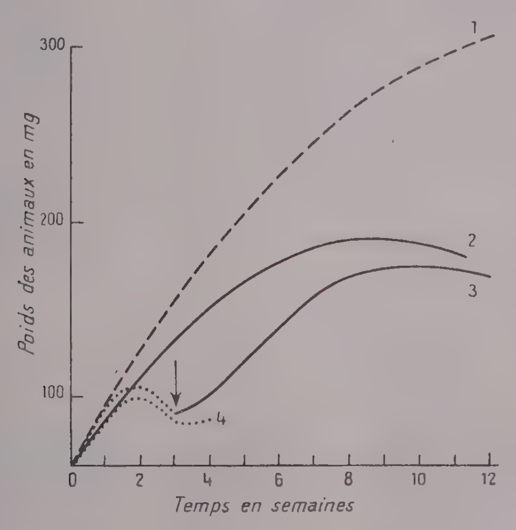
Poursuivant l'étude des caractères de la protection exercée par l'acide ascorbique contre la carence B_1 (2), nous en avons mis en évidence deux nouveaux différents qui vont être analysés successivement.

1. *Pouvoir curatif de l'acide ascorbique contre la carence* B_1. — Des rats mâles albinos Wistar subissent à partir de 60 g et durant trois semaines le régime de carence B_1 ordinaire (3). A ce stade avancé de la carence, l'addition à la ration de 3 % d'acide ascorbique a les conséquences suivantes :

1° une amélioration immédiate et considérable de l'évolution pondérale qui remonte presque au niveau de celle du lot d'animaux traités préventivement par l'acide ascorbique dès le début de la carence et tout au long de celle-ci (cf. *figure* ci-contre).

2° Un accroissement simultané d'appétit qui, tombé à l'ingestion de 4 g sec/jour double en 15 jours de traitement. Dans la même période l'appétit du lot témoin est de 12 g sec/jour et celui du lot carencé en B_1 et traité préventivement par l'acide ascorbique de 10 g.

Mais la faculté curative, comme la faculté préventive, de l'acide ascorbique contre la carence B_1 est incomplète et temporaire : l'évolution pondérale (*cf.* courbe) et l'appétit demeurent toujours fortement subnormaux; il y a bien une prolongation importante de la durée de survie, mais la mortalité, souvent précédée des symptômes nerveux caractéristiques de la carence B_1, apparaît néanmoins au bout de 11 à 12 semaines de traitement; elle débute, il est vrai déjà à la quatrième semaine pour être totale dans la carence à la septième dans la carence B_1 non supplémentée.



Évolution pondérale comparée de rats : 1. recevant un régime normal *ad libitum*; 2. carencés en B_1 et supplémentés avec 3% acide ascorbique tout au long de la carence; 3. carencés en B_1 et supplémentés avec 3% acide ascorbique seulement après 3 semaines comme l'indique la flèche; 4. carencés en B_1 sans adjonction d'acide ascorbique.

2. *Inhibition préventive de la pyruvicémie de carence* B_1 *par l'acide ascorbique.* — Après une durée de traitement de 30 à 40 jours, on sacrifie — pour doser l'acide pyruvique sanguin et la concentration hépatique en B_1 — trois lots d'une dizaine de rats chacun pesant initialement 60 g et ayant subi respectivement soit la carence B_1 simple, soit celle comportant l'addition immédiate et permanente de 3% d'acide ascorbique, soit enfin, à titre de témoin, une alimentation quantitativement restreinte à celle ingérée en carence B_1 simple mais qualitativement complète. L'essentiel de nos résultats apparaît dans le tableau suivant dont il ressort que :

1° l'acide ascorbique inhibe énergiquement l'apparition de la pyruvicémie dans la carence B_1. Au stade où se font les déterminations, le lot carencé supplémenté est en parfait état tandis que celui ne recevant pas d'acide ascorbique est dans la phase mortelle de la carence ce dont témoignent la chute pondérale, l'inappétence et les troubles nerveux spécifiques;

2° l'acide ascorbique ne parvient pas néanmoins à enrayer totalement la pyruvicémie dont la valeur reste double de celle normale;

3° la réduction très importante de la pyruvicémie de carence B_1 par l'acide ascorbique est d'autant plus remarquable qu'elle se manifeste malgré un épuisement du foie en vitamine B_1 identique à celui observé dans le lot carencé non supplémenté en vitamine C.

Nature des régimes.	Poids des animaux.	Acide pyruvique sanguin (mg pour 100 cm³).	Concentration hépatique en B_1 (γ/g frais).
Régime normal donné en quantité restreinte	110 (94-135)	1,70 (0,75-2,22)	9,18 (7,5-10,05)
Régime carencé en B_1	73 (67-87)	8,70 (7,2-11,8)	0,73 (0,25-1,32)
Régime carencé en B_1 + 3 % acide ascorbique	162 (146-181)	3,51 (3,0-5,0)	0,39 (0,20-1,0)

(*) Séance du 17 septembre 1956.

(1) Avec la collaboration technique de Mlles L. F. Buisson et G. Roux.

(2) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2767.

(3) On trouvera la composition des régimes dans la précédente publication.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la topographie des ébauches présomptives du membre postérieur du Poulet*. Note de M. **Armand Hampé**, présentée par M. Maurice Caullery.

L'emplacement des futurs segments de membres dans le bourgeon alaire du Poulet a fait l'objet de recherches de la part de J. Saunders en 1948 (1). D'après les résultats de cet auteur, les parties basales de l'aile se forment en premier lieu; en d'autres termes, les parties distales n'apparaissent qu'après les zones proximales. Tout se passe comme si les nouveaux territoires du membre se formaient à partir de la zone terminale du bourgeon.

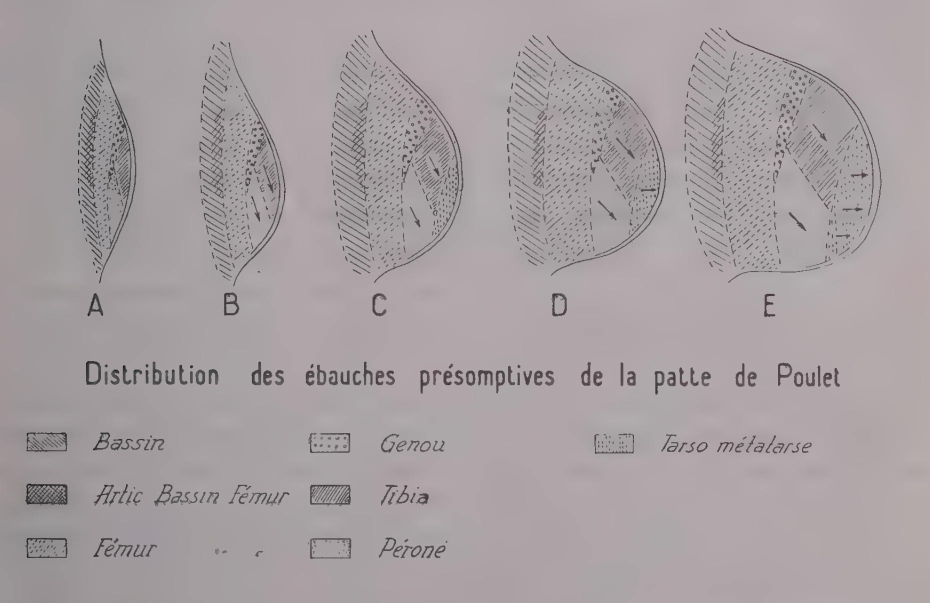
Les observations rapportées ici ont été effectuées sur le bourgeon du membre postérieur droit du Poulet au stade 18 à 22 de V. Hamburger et H. Hamilton (1951) (2), correspondant à environ 65 à 85 h d'incubation.

Technique. — On introduit des particules de carbone en divers points du mésenchyme du bourgeon. Pour situer exactement le lieu de l'implantation on en fait un dessin à la chambre claire. L'embryon suit son développement normal jusqu'au 10e jour où il est fixé, coloré et éclairci.

On retrouve alors le carbone à un endroit facilement identifiable du membre. L'emplacement final des marques de carbone permet ainsi de reconnaître la destinée d'une zone bien déterminée du bourgeon de membre.

Résultats. — Au stade 18 de Hamburger, le bourgeon a une forme en croissant de lune, la moitié antérieure étant symétrique de la moitié postérieure par rapport à l'axe du bourgeon. La longueur du bourgeon correspond environ à sept somites. Sur le pourtour, le bourgeon est enveloppé d'un épithélium épais, reconnaissable à sa grande réfringence;

Dans le sens proximodistal, on peut diviser ce bourgeon en trois tiers, correspondant approximativement aux divers territoires présomptifs du futur membre (*fig.* A). Seuls les deux tiers distaux constituent la partie saillante du bourgeon. La partie antérieure du tiers distal est constituée par le mésenchyme de la moitié proximale du futur tibia. La moitié proximale de l'ébauche péronéenne s'étend en arrière de la précédente, elle est en partie coincée entre l'ébauche tibiale et l'ébauche fémorale. Leurs moitiés distales ne semblent pas encore présentes. L'orientation de ces ébauches est très oblique par rapport à l'axe de symétrie du bourgeon. Le tiers médian est occupé par l'aire fémorale. L'articulation entre le fémur et le tibia-péroné se situe dans la moitié antérieure de l'ébauche.



Distribution des ébauches présomptives de la patte de Poulet

Le tiers proximal comprend l'ébauche du bassin. Les marques au carbone fixées en arrière de la partie saillante du bourgeon se retrouvent, selon leur implantation, dans les divers os du bassin. Celles de la zone postérieure se retrouvent dans l'ischion, celles de la zone antérieure dans l'iléon ou le pubis, ce qui suppose de la part de ce dernier des mouvements internes très intenses. L'articulation bassin-fémur se situe à peu près au milieu du bourgeon.

Au stade suivant (19 de Hamburger) (*fig.* B) la dissymétrie apparaît entre la moitié antérieure et la moitié postérieure du bourgeon. Cette dissymétrie provient essentiellement de l'accroissement des futures zones tibiale et péronéenne, dont la croissance est orientée vers l'arrière. Leurs ébauches se sont complétées; l'ensemble du territoire tibia et péroné est présent.

Ultérieurement (au stade 20 de Hamburger) (*fig.* C) on constate, surtout dans le prolongement du futur tibia, l'apparition de l'ébauche de la partie proximale des tarso-métatarsiens. Celle-ci ne se trouve pas dans l'axe du bourgeon, mais légèrement en arrière, ce qui augmente encore la dissymétrie entre la moitié antérieure et la moitié postérieure du bourgeon.

Aux stades suivants (21 et 22 de Hamburger) (*fig.* D et E) le bourgeon s'allonge, surtout à la suite du développement des tarso-métatarsiens. L'ébauche des doigts ne semble pas encore présente, car les marques de carbone introduites entre l'épithélium et le mésenchyme sont retrouvées, par la suite, dans les zones distales des tarso-métatarsiens. On peut cependant reconnaître une orientation à l'intérieur de cette zone. La partie antérieure donnera le tarso-métatarsien interne (c'est-à-dire gauche pour la patte droite) où se formera aussi le premier doigt. La partie postérieure évoluera en tarso-métatarsien externe (ou droit pour la patte droite). Le tarso-métatarsien médian se place entre les deux.

La croissance dissymétrique des aires tibiale et péronéenne se continue. A l'extrémité, les tarso-métatarsiens ne semblent pas suivre le même mouvement, mais se développer dans le sens de l'axe du bourgeon.

Extérieurement rien ne distingue ces différents territoires les uns des autres; ce n'est que la suite de leur développement qui permet de reconnaître leurs destinées.

Un problème se pose quant à l'origine des éléments constitutifs du bourgeon. Tout se passe comme si le mésenchyme apparaissait à la limite de l'épithélium. Une particule de carbone introduite entre l'épithélium et le mésenchyme se retrouve, quelques heures après, à quelque distance à l'intérieur du bourgeon. Il se pourrait que le mésenchyme soit attiré par l'épithélium périphérique et vienne coloniser sans cesse de nouveaux espaces en arrière de celui-ci, ce qui amènerait un refoulement de la particule de carbone.

Conclusion. — Les résultats précédents permettent de préciser la topographie des différents segments de l'ébauche du membre postérieur en voie de développement. Il semble que, de même que le bourgeon de l'aile, le bourgeon de la patte acquière progressivement de nouveaux segments sur sa limite distale, en dessous de la couche épidermique. Les ébauches de segments distaux (tarso-métatarsiens et phalanges) ne sont pas encore

déterminés territorialement aux stades précoces. Elles se mettent en place à la limite distale du mésoderme, au contact de la calotte épidermique.

(1) J. Saunders, *J. Exp. Zool.*, 108, n° 3, 1948, p. 363.
(2) *J. Morphol.*, 88, 1951, p. 49.

BIOLOGIE. — *Polymorphisme de l'anomalie* E *chez* Rana temporaria *L.* Note de M. **Jean Rostand**, présentée par M. Maurice Caullery.

L'anomalie E, que j'ai récemment observée dans les produits d'une ponte de Grenouille rousse (*Rana temporaria*), récoltée à Chaville (1), est très polymorphe dans ses manifestations, puisqu'elle peut aller depuis la suppression unilatérale d'un seul orteil jusqu'à l'absence totale de trois membres (ectromélie postérieure bilatérale et ectromélie antérieure unilatérale). En outre, elle s'accompagne parfois d'une torsion de la colonne vertébrale, d'un raccourcissement de la tête (museau tronqué) et de certaines modifications de la coloration.

Voici la description sommaire de 13 individus (sur les 63, tous anormaux, qu'a fournis la ponte en question); ils ont été choisis parmi les plus caractéristiques et examinés quelques jours après la métamorphose.

1° Pattes antérieures : 4 doigts à gauche, 4 à droite. Pattes postérieures : 4 orteils à gauche, 5 à droite. Petite taille, coloration grisâtre, museau tronqué.

2° Pattes antérieures : 4-4. Pattes postérieures : 4-4. Petite taille, coloration grisâtre. Dans la région gauche de la tête, une zone presque entièrement dépigmentée, qui paraît avoir une constitution génétique différente de celle du reste de l'animal (mosaïque).

3° Pattes antérieures : 3-3. Pattes postérieures : à gauche, 1 seul orteil très long; à droite, 2 orteils, dont un long et l'autre atrophié. Coloration très sombre, presque mélanique.

4° Pattes antérieures : 4-4; syndactylie bilatérale (à gauche, 2 doigts soudés; à droite, 4 doigts soudés deux à deux). Pattes postérieures : 4-4; syndactylie bilatérale complète (pieds en palette). Coloration rosâtre, comme moirée; peau très lisse.

5° Pattes antérieures : 4-4. Pattes postérieures : 2-2. Le membre droit est atrophié et dévié au point de rendre la locomotion très difficile; la colonne vertébrale est tordue.

6° Pattes antérieures : 4-4; syndactylie bilatérale (4 doigts soudés deux à deux). Pattes postérieures : pieds en moignons. Coloration rosâtre, peau très lisse.

7° Pattes antérieures : 3-3; syndactylie bilatérale (3 doigts soudés). Pattes postérieures : absence complète des pieds et de la partie inférieure des jambes (ectromélie partielle bilatérale).

8° Pattes antérieures : 3-3. Pattes postérieures : à gauche, membre déformé, à 2 orteils; à droite, cuisse très courte, portant un tout petit moignon digité. Colonne vertébrale tordue.

9° Pattes antérieures : 2-3. Pattes postérieures : ectromélie bilatérale quasi totale, les deux membres n'étant représentés que par de courtes protubérances.

10° Pattes antérieures : 4-4. Pattes postérieures : les deux membres sont remplacés par des moignons, terminés en pointe.

11° Pattes antérieures : 4-4. Pattes postérieures : à gauche, membre tordu, à un orteil; à droite, ectromélie totale.

12° Pattes antérieures : 2-2, très courtes, et d'apparition tardive, plusieurs jours après la résorption de la queue. Pattes postérieures : ectromélie totale bilatérale.

13° Pattes antérieures : à droite, membre normal à 4 doigts; à gauche, membre entièrement absent. Pattes postérieures : ectromélie totale bilatérale.

Tous les sujets frappés d'ectromélie, même partielle, ont péri, malgré des tentatives de gavage, avant que s'achève la cinquième semaine d'existence imaginale; tous les autres, sauf le 1° et le 2°, sont encore vivants après trois mois d'élevage en terrarium.

Il n'y a pas de corrélation étroite entre l'état des membres antérieurs et celui des membres postérieurs : certains individus atteints d'ectromélie postérieure ont des pattes antérieures normales ou presque normales.

On ne note aucune différence significative entre le côté droit et le côté gauche pour ce qui est de la prédisposition à l'ectrodactylie ou à l'ectromélie.

Le caractère « pupille claire », qui se montrait chez un bon nombre des têtards anormaux, a disparu chez les petites grenouilles.

Plusieurs hypothèses génétiques peuvent être envisagées pour rendre compte de la production de cette ponte entièrement anormale (63 anormaux sur 63 individus). On peut penser à un gène dominant apporté par un parent homozygote, ou à un gène récessif apporté par deux parents homozygotes, mais l'on ne doit pas exclure la possibilité d'une modification cytoplasmique, ni même celle de l'intervention d'un virus ou d'un autre facteur exogène à effet localisé.

(1) Et non à Meudon, comme je l'ai indiqué par erreur dans une Note précédente (*Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 3000).

BIOLOGIE. — *Comportement du Caméléon* (Chamæleon vulgaris *Daudin*) *dans les rayons invisibles*. Note (*) de M. **Maurice Déribéré**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Si le mécanisme des modifications de couleur du Caméléon a été très étudié, l'on a omis de considérer ce phénomène vis-à-vis des radiations du proche infrarouge et du proche ultraviolet.

Des mesures ont été faites de la réflexion apparente de la surface du corps de cet animal pour ces radiations. Ces mesures ont été soit des mesures directes (1) avec un couple thermoélectrique comme récepteur pour l'infrarouge et une cellule à gaz comme récepteur pour l'ultraviolet, soit des contrôles densitométriques sur des photographies (2). Les photographies ultraviolettes étaient obtenues sur plaques « Superfulgur » non chromatisées au travers d'un filtre noir violacé de Wood à l'oxyde de

nickel; les photographies étaient obtenues sur plaques « Infraguil » spécialement sensibilisées au travers d'un filtre rubis foncé Manganal. Une échelle témoin était photographiée en même temps ([3]). Le sujet était un *Chamæleon vulgaris* Daudin femelle adulte de Djerba (espèce commune à l'Égypte, à la Tripolitaine et au Sud Tunisien). Les valeurs moyennes de réflexion apparente (car la diffusion dans le derme et la couche de Malpighi intervient largement dans ce phénomène) sont très indicatives. Nous les avons rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Couleur de l'animal.	R % pour le visible (4 000 à 7 200 Å).	R % pour l'infrarouge proche (7 200 à 12 000 Å).	R % pour l'ultraviolet proche (3 000 à 4 000 Å).
Clair	70	75	65
Noir	15	70	62
Brun foncé	25	20	40
Vert	60	75	60

Les premières valeurs sur sujet clair (gris jaune pâle) sont relatives au repos complet et ont été prises durant le sommeil dans l'obscurité (apport rapide des radiations pour la mesure faite aussi vite que possible), à 25° C. Toutes les radiations sont largement renvoyées. L'animal n'est pas pigmenté, sa peau est terne et diffuse puis renvoie au dehors toutes les radiations par le jeu de ses cellules striées et des iridocytes.

Les valeurs sur l'animal pigmenté en noir, le corps gonflé, par la colère ou la peur, montrent qu'en cet état il n'a pas de réflexes relatifs aux rayons invisibles. Les pigments chromatophores noirs qu'il utilise, à base de mélamine, demeurent clairs pour l'ultraviolet et l'infrarouge. Les photographies dans l'infrarouge et l'ultraviolet prises dans cet état le montrent comme s'il était blanc.

Par contre, lorsqu'il s'étale au soleil en présentant aux rayons une large surface, ce sont les pigments des chromatophores brun rouge qui entrent en action. Ceux-ci sont absorbants non seulement pour les rayons visibles mais aussi pour le spectre élargi. Ceci permet au Caméléon de se chauffer très correctement en absorbant au maximum les radiations reçues. La décroissance régulière de l'absorption de l'infrarouge à l'ultraviolet est due à la diffusion, dans les couches épidermique et dermique qui sont au-dessus, des pigments bruns projetés en ramifications et étalés au-dessous.

Dans son état normal d'attente, de promenade ou d'affut, de couleur verte, le Caméléon renvoie bien l'infrarouge et l'ultraviolet. Ainsi le surprenant arsenal coloré du Caméléon, supérieurement organisé pour les activités vitales de cet animal, n'utilise pas seulement les radiations que nos yeux voient, mais aussi et très efficacement celles qui s'étendent au-delà vers l'infrarouge et l'ultraviolet.

(*) Séance du 24 septembre 1956.

(1) Comme déjà indiqué pour l'étude des feuilles végétales dans l'infrarouge, M. Déribéré, *Comptes rendus*, **213**, 1941, p. 319.

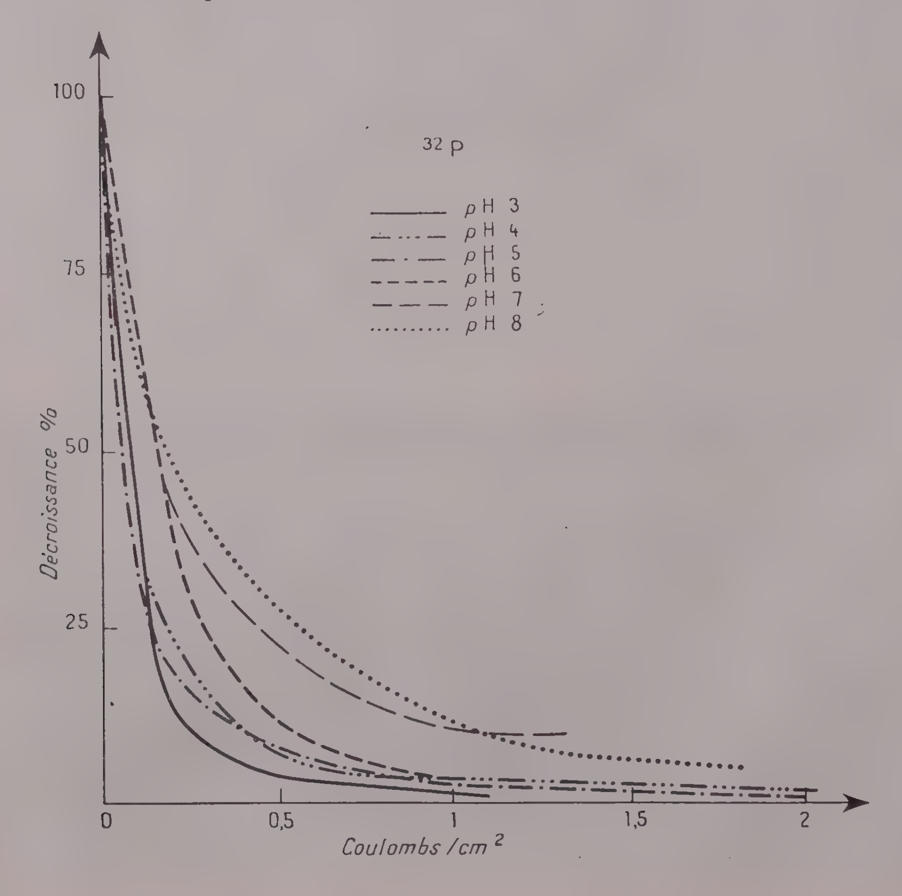
(2) Comme déjà réalisé par F. Obaton sur des végétaux, *Comptes rendus*, **213**, 1949, p. 621 et 939.

(3) Ces méthodes sont décrites pour l'infrarouge dans M. Dériberé, *Les Applications pratiques des rayons infrarouges*, Dunod, Paris et pour l'ultraviolet dans M. Dériberé, *Les Applications pratiques des rayons ultraviolets*, Dunod, Paris.

RADIOBIOLOGIE. — *Décontamination radioactive cutanée par ionophorèse.* Note (*) de M. **Georges Michon**, présentée par M. Francis Perrin.

La technique est basée sur le transfert électrique des ions radioactifs au niveau de la peau.

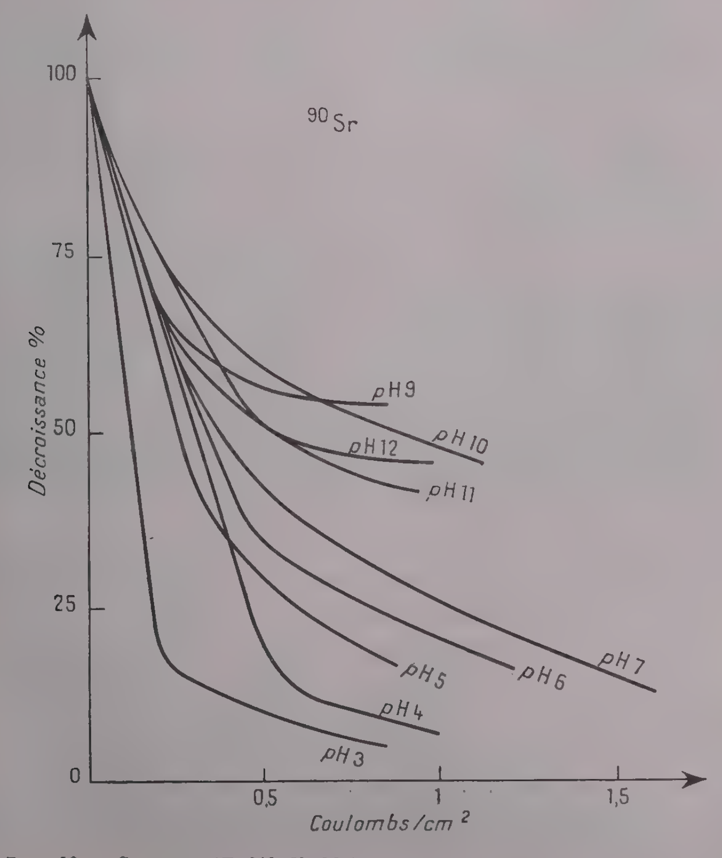
La décontamination cutanée obtenue par lavage au savon ou avec un détergent est rarement complète et elle n'est pas exempte de risques pour l'individu contaminé. Pour pallier ces inconvénients, nous avons étudié une méthode



basée sur le mouvement des ions dans un champ électrique appliqué sur la peau par l'intermédiaire de deux électrodes; l'une est placée en un point quelconque du corps, l'autre sur la région contaminée. On établit une différence de potentiel continue permettant de faire passer un courant de 0,3 mA/cm². Nos expériences ont été réalisées sur des rats dont les téguments étaient soigneusement débarrassés de leurs poils. Le dispositif utilisé pour mesurer la radioactivité de la peau dans des conditions parfaitement reproductibles sera décrit ultérieurement.

Notre étude a été conduite en deux étapes : l'agent de contamination est un anion, dans le second cas il s'agit d'un cation.

La première éventualité a été réalisée par dépôt d'une goutte d'acide phosphorique à base de ^{32}P sans entraîneur. Le cation utilisé était le ^{90}Sr en équilibre avec ^{90}Y sous forme chlorure. L'électrode collectrice était reliée au pôle positif dans le cas de l'acide phosphorique, au pôle négatif dans l'utilisation du chlorure de strontium. Dans les deux cas, nous n'avons utilisé notre technique de décontamination par ionophorèse qu'après lavage au savon de la peau et seulement lorsque l'activité n'était plus influencée par lui. Les



meilleurs résultats ont été obtenus par l'emploi de la solution tampon de Mac Ilvaine (acide citrique + phosphate disodique) au contact de la région contaminée. Les courbes ci-dessus font nettement ressortir un rendement maximum de l'opération à pH 3. Sur le graphique relatif à $^{32}P^*$, on peut remarquer qu'une quantité d'électricité de l'ordre de 0,5 C/cm² suffit pour éliminer plus de 95 % de l'activité résiduelle après lavage.

Pour le strontium 90, à pH 3 également, notre expérimentation a porté sur 20 rats. Après passage de 0,5 C/cm², 14 d'entre eux présentaient une activité inférieure à 30 % de celle qu'on observait encore après lavage; pour une quantité d'électricité d'environ 1 C/cm² la décontamination était supérieure ou égale à 80 %.

Cette méthode permet donc de compléter de façon simple la décontamination de la peau dans des conditions exemptes de dangers et ne risquant surtout pas d'augmenter la pénétration percutanée.

(*) Séance du 17 septembre 1956.

CYTOCHIMIE. — *Activité succinoxydasique d'éléments subcellulaires du cortex cérébral du Bœuf.* Note de MM. **Nicolas Chalazonitis** et **Masanori Otsuka**, transmise par M. Albert Policard.

La succinoxydase est hautement localisée dans les grains isolables après fractionnement et centrifugation du cortex cérébral. De tels grains sont reconnaissables *in situ*, groupés en amas, occupant surtout les dendrites et la périphérie du corps du soma neuronique.

Le cortex cérébral du Bœuf (15 à 20 g), prélevé 2 h après la mise à mort, fractionné en présence d'une solution de chlorure de sodium à 9 ‰ et de glucose à 10 ‰, à basse température, permet d'obtenir par centrifugation : 1° un résidu de noyaux et débris avec une force relative centrifuge de 2 000 × G, pendant 10 mn; 2° un résidu de grains (ou « mitochondries »), après centrifugation de la fraction surnageante précédente avec 9 000 × G, pendant 10 mn; 3° une fraction surnageante contenant les microsomes, protéines diffusibles et quelques grains, désignée comme « fraction mixte ».

La mesure de l'intensité respiratoire du cortex et des fractions, effectuée à l'appareil de Warburg, à 38°C, en présence de succinate de sodium (50 mM/l) et d'oxygène, donne les résultats suivants :

Préparation.	mm³ O_2/g frais/h.	Azote dosé (mg).	mm³ O_2/mg azote/h.	Écart moyen (%).
Cortex (coupes).....	1 380 (*)	14,5 /g frais	95	± 3
Grains.............	2 280	6,4 /g frais	356 (**)	± 9
Fraction mixte......	–	0,53/cm³	160	±20

(*) Comparer avec les données de T. F. Dixon et A. Meyer (¹), sur le cortex.

(**) Comparer avec les données de J. A. Shepherd et G. Kalnitsky (²) sur les mitochondries du cortex du Lapin, et avec celles de N. Chalazonitis et A. Arvanitaki (³) sur les grains des neurones de *Sepia*.

L'écart moyen de l'intensité respiratoire est calculé sur six expériences complètes à partir d'animaux d'âge différent.

Le déclin de l'intensité respiratoire ($-\Delta Q_{O_2}/\Delta t$) des grains est de 25 % par heure, ce qui témoigne de la haute fragilité des systèmes enzymatiques.

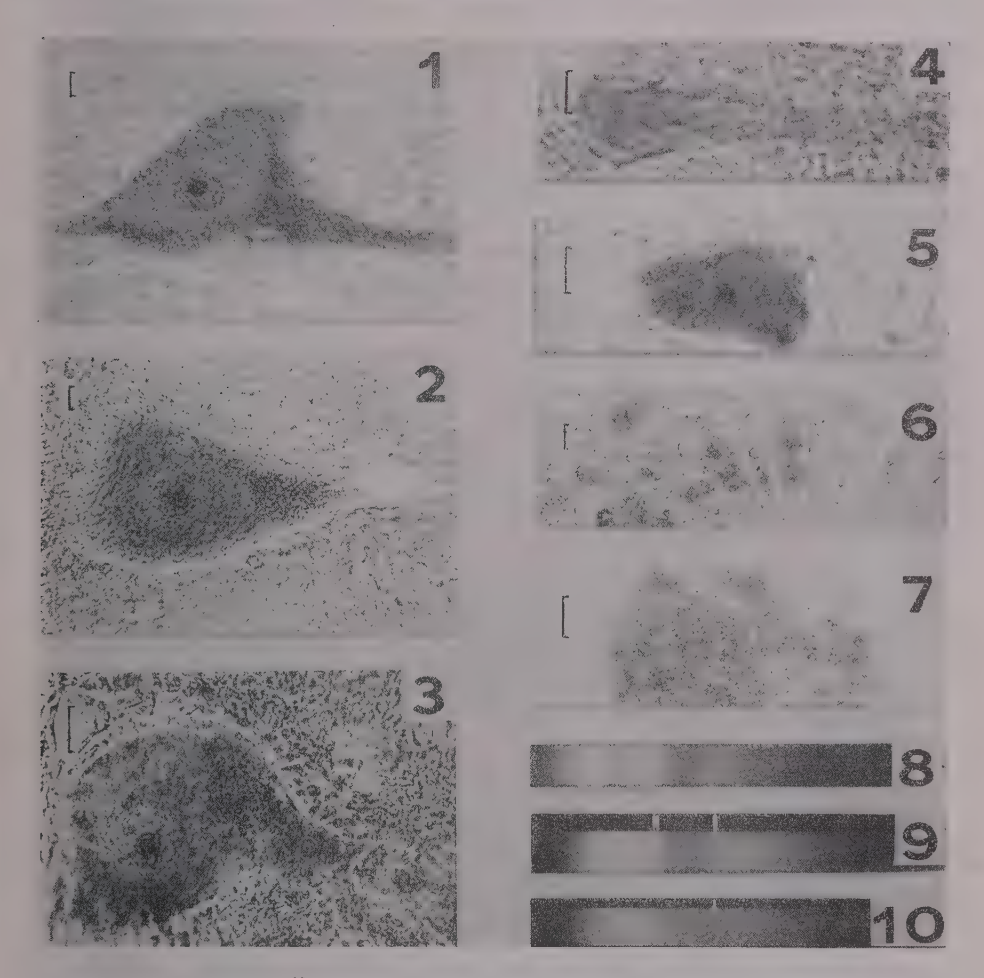


Fig. 1, 2, 3, 4, 5. — Coupes à congélation, après fixation dans une solution de chlorure de sodium à 9 ‰; formolée à 10 %, des centres nerveux de Mammifères (coloration au bleu de méthylène; immersion; échelles partout, 10 μ) montrant :

— des motoneurones de la moelle cervicale du Bœuf (*fig.* 1 et 2);
— un motoneurone de la moelle cervicale du Chat (*fig.* 3);
— des cellules pyramidales du cortex du Bœuf (*fig.* 4 et 5).

On constate partout la disposition des grains basophiles, en amas plutôt périphériques.

Fig. 6. — Frottis de la première fraction isolée après centrifugation (noyaux et débris).

Fig. 7. — Frottis de la deuxième fraction (grains).
Coloration des frottis au vert Janus, après fixation au formol; immersion; échelles, 10 μ.

Fig. 8, 9, 10. — Spectres d'absorption (bandes des cytochromes), respectivement des grains (*fig.* 8) du cortex total (*fig.* 9) de la fraction mixte (*fig.* 10) (*voir* texte).

La spectrographie des fractions, dans des conditions comparables de concentration en protéine, montre des bandes d'absorption intenses avec seules les suspensions de grains et du cortex entier (*fig.* 8, 9 et 10). La densité optique à 604 mμ de la fraction des grains y témoigne d'une concentration en cytochrome *a*, plus élevée que dans les coupes corticales. Le rapport des densités, D_{550}/D_{564}, des clichés des grains, comparé à ceux du cortex, montre par contre une perte en cytochrome *c*, dans la fraction des grains.

L'examen micrographique des coupes à congélation du cortex ou de la moelle cervicale est résumé dans les figures 1 à 7 : Des grains, de même diamètre (0,8 à 1 μ), et de même colorabilité que ceux isolés dans la fraction, sont groupés en amas disposés en général vers la périphérie du corps neuronique et des dendrites. La contribution de tels amas dans la fraction des grains isolés apparaît certaine. En conséquence, le système de la succinoxydase [4] comportant les Succinodeshydrase-Facteur-Cytochromes-Oxydase, serait hautement localisé dans ces amas.

[1] *Biochem. J.*, 35, 1936, p. 1577.
[2] *J. Biol. Chem.*, 207, 1954, p. 605.
[3] *Arch. Sc. physiol.*, 1956 (sous presse).
[4] E. C. Slater, *Conférences et rapports, IIIe Congrès Internat. Biochimie*, Bruxelles, 1955, p. 264.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Rôle du fer dans la formation de la phosphotransacétylase*. Note de Mme **Colette Delavier-Klutchko**, présentée par M. René Fabre.

Cl. saccharobutyricum cultivé en milieu déficient en fer ne possède pas de transacétylase, alors que cet enzyme existe dans le microorganisme cultivé dans un milieu contenant du fer. On montre que le fer est nécessaire pour la formation de l'enzyme et non comme coenzyme.

E. R. Stadtman, G. D. Novelli, F. Lipmann [1] et E. R. Stadtman [2] ont mis en évidence et étudié dans les extraits de *Clostridium kluyveri* et de *E. Coli* un enzyme, la phosphotransacétylase, qui catalyse l'hydrolyse de l'acétylphosphate et nécessite la présence de coenzyme A. La réaction est la suivante :

$$\text{Acétyl-phosphate} + \text{Coenzyme A} \rightleftharpoons \text{Acétyl-CoA} + \text{P}.$$

Le potassium est un cofacteur de la réaction, peut-être le magnésium intervient-il également, mais son rôle n'a pas été clairement établi.

Nous avons trouvé dans les extraits de *Cl. saccharobutyricum* un enzyme répondant à la description qu'en donnent les auteurs cités. Par contre, dans les extraits de ce même *clostridium* cultivé sur un milieu carencé en fer, en

présence d'hydrogène activé, l'activité phosphotransacétylasique est très réduite ou même absente selon la déficience du milieu en métal.

Le fer est éliminé du milieu par le 8-hydroxyquinoléine (3), (4). Le milieu est considéré comme déficient lorsqu'il ne permet plus la croissance lors du second repiquage, cette croissance étant rétablie :

soit par addition de fer;

soit par de l'hydrogène activé par le noir de platine (5).

Les extraits sont préparés d'après la technique de H. J. Kœpsell et M. J. Johnson (6), R. S. Wolfe et D. J. O'kane (7).

Dans nos expériences nous comparons l'activité phosphotransacétylasique d'extraits obtenus à partir de milieu déficient en fer (D) et celle d'extraits provenant de milieu carencé puis additionné de fer (DF) afin que les différences observées soient spécifiquement dues au fer. L'activité de la phosphotransacétylase est mesurée par l'arsenolyse de l'acétyl-phosphate (8), (1) l'unité enzymatique étant définie comme la quantité d'enzyme requise pour catalyser l'arsenolyse de 1 μM d'acétyl-phosphate en 15 mn pour 5 unités de Co A (1).

On constate (tableau I), avec les extraits déficients, une lente dégradation de l'acétyl-phosphate; cette dégradation non stimulée par le Co A, serait probablement due à l'action d'une phosphatase et non à celle de la phosphotransacétylase.

TABLEAU I. — *Arsénolyse avec les extraits* D *et* DF *de* Cl. saccharobutyricum
Acétylphosphate en micromoles (*).

Unité de Co A.	D. Temps en minutes. 0.	30.	60.	120.	A. S. (**).	DF. Temps en minutes. 0.	30.	60.	120.	A. S. (**).
0......	26,5	26	25,5	24,5	–	25,5	23	20,5	15,5	–
8,4....	27	25,5	25,5	25	0	25,5	18,5	13,5	0	1,4
13,4....	–	–	–	–	–	25,5	13,5	0	–	–

Le système contient :

Acétylphosphate de lithium (selon les indications du tableau)
Bicarbonate de Na.................... 60 μM
Cystéine........................... 10 »
$MgCl_2$............................ 10 »
Arséniate de K...................... 5 »
Coenzyme A (selon les indications du tableau)
Extraits de *clostridium* { D............. 1 mg de protéines
{ DF............ 1,2 mg »
H_2O q. s............................ 1 cm^3

(*) μM d'acétylphosphate par milligramme de protéines, protéines dosées d'après technique de Gornall, Bardawill, David (4).

(**) A. S., activité spécifique moyenne.

L'activité enzymatique étudiée n'est pas rétablie par l'addition de Fe^{++} dans le milieu réactionnel, comme en rend compte le tableau suivant (tableau II).

Tableau II.

µM d'acétylphosphate disparues après 60 mn calculées par milligramme de protéines.

Unités de CoA.	DF.	D.	D + Fe^{++} (*).
0	4,7	1,4	2
10	16,5	4,9	4,8
20	27,5	8	8,7

Le système comprend :

Tampon Tris (trihydroxyméthylaminométhane) pH 7,3		10 µM
Acéthylphosphate Li		environ 30 µM
Coenzyme A (selon les indications du tableau)		
Glutathion		10 µM
Arséniate K		50 »
Extraits de *clostridium*	DF	1,07 mg de protéine
	D	1,15 mg
H_2O : q. s.		1 cm^3

(*) Fer : environ 1 µM (sous forme de $SO_4Fe\,7H_2O$).

Ce n'est pas comme co-facteur du fonctionnement de la phosphotransacétylase que le fer intervient. Il semble donc contribuer à la formation de cet enzyme.

Ceci se trouve confirmé par l'étude de l'action du versene (acide éthylène-diamino-tétra-acétique) sur l'activité phosphotransacétylasique d'extraits de *Cl. saccharobutyricum* cultivé sur milieu normal (c'est-à-dire non carencé). Cet agent complexant de tous les métaux exerce une inhibition de 65 % sur l'activité de l'enzyme ; cependant cette inhibition n'est pas levée par le Fe^{++} mais par le Mg^{++} (dont le rôle dans l'activité de la phosphotransacétylase se trouve ainsi affirmé).

Nous conclurons donc que le *Clostridium saccharobutyricum* cultivé en absence de fer ne forme pas de phosphotransacétylase.

(1) *J. Biol. Chem.*, **191**, 1951, p. 365.
(2) *J. Biol. Chem.*, **196**, 1952, p. 527.
(3) W. S. Waring et C. H. Werkman, *Arch. of Biochem.*, **1**, 1942, p. 303.
(4) S. D. Rubbo, A. Albert et M. I. Gibson, *British J. of Exp. Path*, n° 3, 1950, p. 425.
(5) E. Aubel, A. J. Rosenberg et J. Szulmajster, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **29**, 1954, p. 194.
(6) *J. Biol. Chem.*, **145**, 1942, p. 379.
(7) *J. Biol. Chem.*, **205**, 1953, p. 755.
(8) E. R. Stadtman et H. A. Barker, *J. Biol. Chem.*, **184**, 1950, p. 769.
(9) A. G. Gornall, C. J. Bardawill et M. David, *J. Biol. Chem.*, **177**, 1949, p. 751.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Séparation et identification de pyrophosphates dans le tissu osseux.* Note de M. **Pierre Cartier**, présentée par M. Léon Binet.

En étudiant le mécanisme enzymatique de l'ossification, nous avions précédemment montré (1) que le stade initial de la minéralisation du cartilage ossi-

fiable fait intervenir l'acide adénosine triphosphorique (ATP) qui est scindé en acide adénosine monophosphorique (AMP) et le pyrophosphate libéré est fixé sur le cartilage : cette phosphorylation précède le dépôt de phosphate tricalcique.

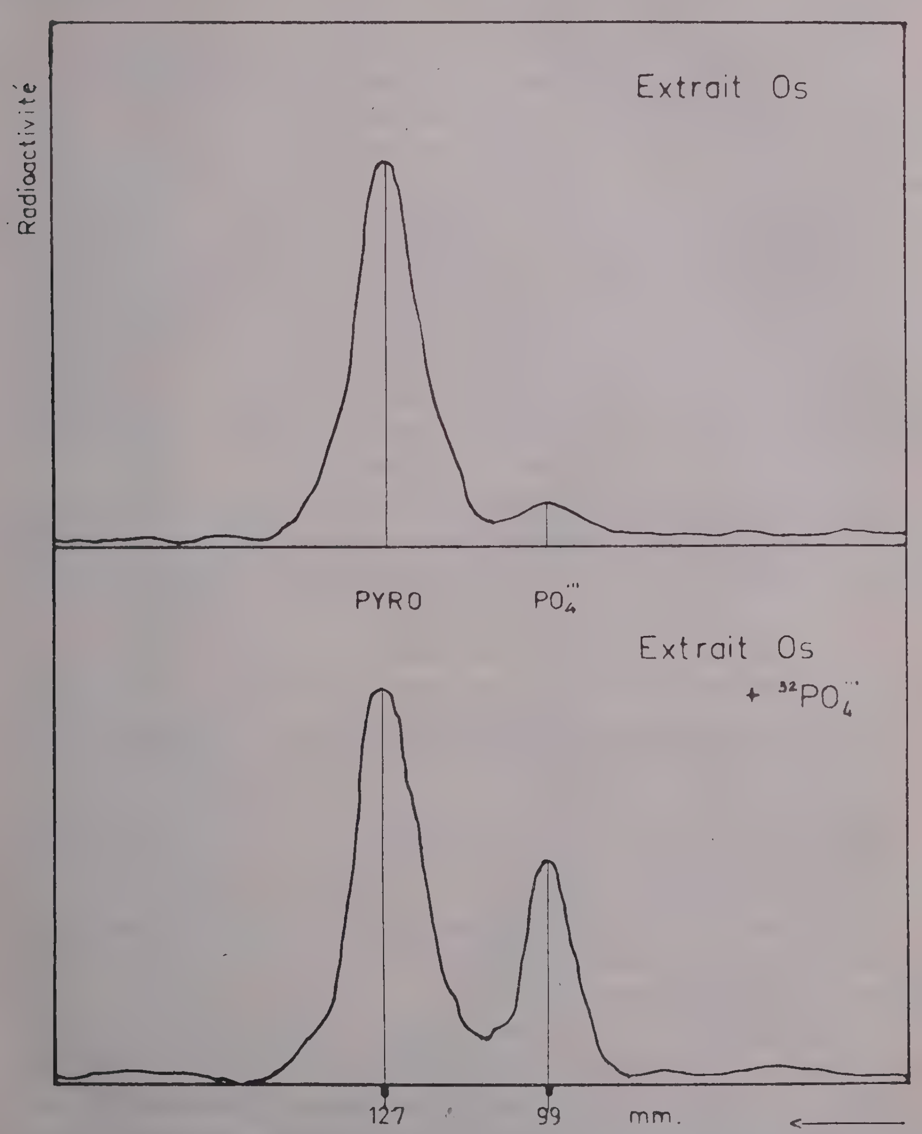


Fig. 1. — Identification par électrophorèse de la fraction pyrophosphate du tissu osseux.

Pour justifier la validité physiologique de ce mécanisme, il était important de pouvoir déceler la présence de pyrophosphates dans le tissu osseux. Récemment H. Perkins et P. Walker (2), partant de nos conclusions, ont constaté

que l'analyse chromatographique sur papier d'un extrait d'os sépare un composé migrant comme les pyrophosphates : sa concentration est faible, de l'ordre de 0,3 à 1 % du phosphore total. Dans le présent travail, nous résumons nos expériences sur la séparation de cette fraction et sur son identification.

A partir d'un extrait trichloracétique de poudre d'os séché, la séparation est réalisée soit par électrophorèse sur papier (méthode rapide, mais mettant en jeu des quantités trop faibles de pyrophosphates pour permettre une identification certaine), soit surtout par chromatographie sur résine anionique à ammonium quaternaire (déacidite 300). Après adsorption sur une colonne de résine anionique et amine phénol (déacidite tamis 120/200, forme Cl^-), les phosphates sont d'abord éliminés par élution par l'acide chlorhydrique N/50 et la fraction pyrophosphate est ensuite éluée par l'acide chlorhydrique N/10. Cet éluat ne renferme pas d'orthophosphates, mais une fraction phosphorée que les caractères suivants identifient à du pyrophosphate :

1° Elle est entièrement hydrolysable en orthophosphates par chauffage pendant 20 mn à 100° en milieu acide chlorhydrique N et la courbe d'hydrolyse se confond avec celle d'une solution de pyrophosphate de sodium.

2° La radioactivité de l'éluat obtenu à partir d'une poudre d'os marquée par injection au rat de radiophosphate est entièrement entraînée par précipitation sélective du pyrophosphate sous forme de sel de manganèse insoluble à pH 5,0 :

Activité initiale de l'éluat..................	9 800 coups/mn
Activité de l'éluat après précipitation........	700 »
Activité du précipité........................	8 800 »

3° Cet éluat, concentré par lyophilisation, est soumis à une séparation :

a. par électrophorèse sur papier, qui révèle une bande migrant à la même vitesse que les pyrophosphates (*fig.* 1).

b. par chromatographie sur papier qui montre une tache ayant le même R_f que les pyrophosphates.

4° L'éluat ne renferme pas de phosphodérivés adényliques hydrolysables (tel l'ATP), car le spectre d'absorption ultraviolet ne décèle pas la bande intense à 260 mμ des dérivés de l'adénine.

5° La pyrophosphatase de levure hydrolyse spécifiquement la totalité du phosphore de cette fraction (voir tableau).

L'ensemble de ces caractères analytiques permet d'affirmer qu'à côté du phosphate tricalcique, constituant majeur, le tissu osseux renferme constamment du pyrophosphate (de l'ordre de 0,5 % du phosphore total). Cette constatation apporte une confirmation à l'existence d'un mécanisme ATAsique précédant la fixation du phosphate tricalcique, mécanisme que nous avions précédemment démontré *in vitro*.

Dosage par hydrolyse acide ou enzymatique de la fraction pyrophosphate de l'os.

	$P_{(PO_4)}$ dosage direct (μg).	$P_{(PO_4)}$ libéré par pyrophosphatase (μg).	$\frac{P_{(pyro)}}{P_{(total)}} \times 100$ (*).
Extrait nº 1..........	102	103	0,47
» nº 2..........	108	105	0,45
» nº 3..........	89	85	0,48
		Moyenne..........	0,47 %

(*) Calculé d'après les valeurs du dosage direct.

(1) P. Cartier, *Thèse Doct. Sciences*, Paris, 1952; P. Cartier et J. Picard, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 37, 1955, p. 485, 661, 1159 et 1169.

(2) *IIIe Congrès Intern. Bioch.*, Résumé des communications, p. 43, Bruxelles.

TOXICOLOGIE. — *Sur une méthode de dosage automatique et instantanée de l'oxyde de carbone dans le sang.* Note de MM. **Pierre Giacomo**, **Marcel Guillot** et **Pierre Jacquinot**, présentée par M. René Fabre.

On remplace dans la méthode de Balthazard le tracé par points de la courbe spectrophotométrique du système oxyhémoglobine/hémoglobine oxycarbonée, par la détermination automatique et instantanée de la position du maximum de la bande α à 0,5 Å près. La quantité de sang nécessaire n'est que d'une goutte et la détermination se fait, par simple dilution, en quelques secondes.

Les méthodes chimiques (1) de dosage de l'oxyde de carbone dans le sang sont utilisables seulement lorsque la quantité d'oxyde de carbone présente est assez grande; quand le taux d'oxyde de carbone est inférieur à 2 cm³ pour 100 volumes de sang, les méthodes deviennent d'un emploi délicat, ou même impossible.

La méthode physique de V. Balthazard (2) repose sur le déplacement progressif des bandes d'absorption de l'oxyhémoglobine dans le visible en fonction d'une teneur croissante en oxyde de carbone. Les maxima sont situés dans le cas de l'oxyhémoglobine au voisinage de 5 770 et 5 430 Å, tandis que dans le cas de la carboxyhémoglobine les maxima sont à 5 700 et 5 360 Å. Balthazard a montré, en traçant point par point la courbe d'absorption dans la région de la bande α (5 770 Å) avec un spectrophotomètre visuel, qu'on observait un déplacement continu du maximum en fonction d'une concentration croissante en oxyde de carbone. Il en résulte qu'après étalonnage préalable, on peut effectuer, par ce procédé, le dosage directement sur une dilution de sang (après hémolyse), mais la teneur doit être égale ou supérieure à 10 cm³ %. Dans un travail d'ensemble sur la confrontation critique des procédés analytiques, M. M. Bonneau (3) a montré que cette méthode était susceptible d'être

encore améliorée. Il a proposé d'effectuer un enregistrement spectrographique du spectre d'absorption sur cliché photographique, et de déterminer ensuite la position du maximum à l'aide d'un microphotomètre enregistreur. Cette technique lui a permis de poursuivre les dosages jusqu'à un taux de l'ordre de 2 %. L'utilisation d'un spectrophotomètre enregistreur donnerait des résultats analogues.

On peut se poser la question de savoir si cette limite inférieure est conditionnée par l'imperfection technique de la détermination du maximum, ou par des difficultés d'ordre biologique. On sait en effet aujourd'hui que si l'oxyhémoglobine humaine est bien définie, elle diffère pourtant dans sa structure chimique de l'hémoglobine fœtale, et le problème est posé, à l'heure actuelle, de savoir s'il existe *une* ou *des* hémoglobines humaines (différant très peu, bien entendu, les unes des autres par leurs propriétés chimiques). On ne sait donc pas s'il existe de très légères différences dans les spectres d'absorption de ces hémoglobines humaines d'existence encore incertaine, ou si, au contraire, le spectre de l'hémoglobine sanguine, en l'absence d'oxyde de carbone, conserve rigoureusement toujours les mêmes caractéristiques. Il en résulte que les très légères variations de position du maximum peuvent prêter à discussion.

Nous avons pensé que pour aller plus loin dans l'étude de ces problèmes, il était nécessaire de disposer d'une méthode physique instantanée et automatique de détermination du maximum de la courbe d'absorption. L'appareil construit par deux d'entre nous ([4]) semble répondre aux desiderata :

1° Il permet le pointé rapide et précis des bandes d'absorption ou de transmission des milieux colorés quelconques, et en particulier le pointé rapide de la position de la bande α du système Hb—HbCO. Le principe en est le suivant :

On explore en permanence, sinusoïdalement, à 100 p/s, une petite région du spectre transmis par la substance. La lumière transmise, reçue sur une cellule photoélectrique, fournit un signal électrique alternatif qui s'annule en changeant de signe lorsqu'on passe sur un minimum (ou un maximum) de transmission.

2° Le signal alternatif recueilli permet d'actionner un servomécanisme ramenant automatiquement le spectromètre sur la position du minimum. Un tel appareil a été construit et exposé à l'exposition de la Société française de Physique ([5]); il a reçu le nom de « maximètre ».

3° L'incertitude avec laquelle le « maximètre » repère ainsi la longueur d'onde de la bande d'absorption ou de transmission à étudier dépend, d'une part, de la luminosité de l'appareil, d'autre part, de la largeur de la bande. Nous avons d'abord utilisé un appareil à prisme qui donnait, dans le cas de Hb—HbCO, des pointés à ± 1 Å près sur la longueur d'onde.

L'appareil a été amélioré par l'utilisation d'un réseau échelette, plus lumineux, qui porte cette précision à ± 0,25 Å.

Les essais sommaires que nous avons faits jusqu'à présent montrent qu'on peut suivre à ± 0,25 Å près le déplacement de la bande (5 770-5 700) quand on sature progressivement en CO une solution d'hémoglobine.

4° On peut donc immédiatement, par lecture directe, déterminer le coefficient d'empoisonnement avec une erreur absolue de ± 0,5 %. La précision de cette détermination reste la même pour les coefficients d'empoisonnement faibles ou élevés; la quantité de sang nécessaire est seulement de l'ordre du millimètre cube; il n'est pas nécessaire de mesurer la concentration de la solution utilisée; enfin, la mesure dure quelques secondes.

Ce procédé permet donc l'étude rapide, en série, des faibles coefficients d'empoisonnement sur une population, par prélèvement d'une seule goutte de sang à chaque sujet. Nous espérons qu'il pourra entre les mains des spécialistes de la toxicologie du sang, rendre des services dans l'étude des intoxications chroniques par de faibles quantités d'oxyde de carbone.

(1) R. Fabre, *Leçons de Toxicologie*, t. III : *Toxicologie des gaz*, 1943, p. 48.
(2) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 6, 1924, p. 817.
(3) *Le dosage de l'oxyde de carbone dans le sang, Thèse de Doct. en Pharm.*, Paris, 1951.
(4) P. Giacomo et P. Jacquinot, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 59 A.
(5) Exposition d'Instruments et Matériel scientifique, Paris, 19 au 23 mai 1953.

TOXICOLOGIE. — *Toxicité du monohydrotriéthylétain et du monohydrotripropylétain à l'égard de la Souris et du Lapin.* Note de MM. **Fernand Caujolle, Michel Lesbre**, Mme **Denise Meynier** et M. **Gilbert de Saqui-Sannes**, présentée par M. René Fabre.

L'agressivité des hydrures de trialcoylétain est inférieure à celle des dérivés monochlorés et supérieure à celle des dérivés tétraalcoylés correspondants.

Le triéthyl et le tripropylstannane ont été obtenus à partir des dérivés monochlorés R_3SnCl par la technique récemment mise au point par l'un de nous (1), (2). Grâce aux différences de volatilité une distillation fractionnée très soignée permettait une parfaite séparation des hydrures et des chlorures de trialcoylétain.

Chlorures.	*Hydrures.*
$(C_2H_5)_3SnCl$: $É_{12}$ 91°	$(C_2H_5)_3SnH$: $É_{14}$ 46°
$(C_3H_7)_3SnCl$: $É_{12}$ 123°, F + 23°	$(C_3H_7)_3SnH$: $É_{10}$ 72°

En raison de leur instabilité à l'air, ces hydrures étaient éprouvés immé-

diatement après leur obtention sous forme de suspension à 1 % dans du sérum salé isotonique (« tweené » à 20 %), ces suspensions préparées extemporanément, étaient administrées à la Souris (20 ± 1 g) par voie intrapéritonéale ou au Lapin (2 à 3,5 kg) par voie intraveineuse, en perfusions lentes et continues. Nos essais ont porté sur 160 souris et 11 lapins.

Essais sur la Souris.

	Quantités injectées (millimol/kg).	Pourcentage de mortalité après heures. 1/2.	1.	12.	jours. 1.	5.	10.	30.
Dérivé éthylé........	0,15	0	0	10	30	30	40	50
	0,20	0	0	20	30	40	40	80
	0,30	20	0	80	80	100	100	100
	0,40	100	100	100	100	100	100	100
Dérivé propylé......	0,15	0	0	0	0	40	80	80
	0,20	0	0	0	20	60	100	100
	0,30	0	0	40	60	100	100	100
	0,40	0	60	100	100	100	100	100

L'ensemble des résultats nous permet de dégager les conclusions suivantes :

Les souris sont plus sensibles à l'hydrure éthylé qu'à l'hydrure propylé, mais les signes généraux de l'intoxication sont les mêmes pour les deux hydrures; photophobie avec exsudation jaunâtre accolant les paupières, incoordination motrice avec paralysie plus ou moins accusée du train postérieur se généralisant progressivement, notable fréquence des morts différées (précédées de cachectisation). Les survivants sont très amaigris (perte de poids pouvant atteindre 45 %) et ne se rétablissent que très lentement.

La vitesse de perfusion des hydrures est choisie de façon à provoquer la mort des lapins « uréthanisés » (1 g/kg) en des temps voisins de 1 h; une chute tensionnelle progressive se manifeste dès le début de la perfusion, concomittante d'une accélération des mouvements respiratoires, avec amenuisement de l'amplitude. La paralysie respiratoire s'établit assez rapidement, l'apnée terminale précède toujours l'arrêt cardiaque. Le dérivé éthylé est plus agressif que le dérivé propylé, il provoque une agitation particulière des animaux avec exophtalmie.

Les doses léthales en 1 h (± 15 mn) sont d'environ 0,88 à 1 g/kg pour le dérivé éthylé et sensiblement du même ordre pour le dérivé propylé.

Ces données permettent de considérer que l'agressivité des hydrures de trialcoylétain est inférieure à celle des dérivés monochlorés ([3]) et supérieure à celle des dérivés tétraalcoylés correspondants ([4]). L'ordre des toxicités décroissantes est le suivant :

$$\mathrm{Tox}[\mathrm{R(SnR_3)}] < \mathrm{Tox}[\mathrm{H(SnR_3)}] < \mathrm{Tox}[\mathrm{Cl(SnR_3)}].$$

Cet ordre est identique à celui d'électronégativité décroissante du quatrième substituant fixé sur l'étain.

(1) M. Lesbre et I. Sérée de Roch, *Bull. Soc. Chim.*, 5, 1956, p. 754.

(2) Mme Mathis Noël, M. Lesbre et I. Sérée de Roch, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 257.

(3) F. Caujolle, M. Lesbre, D. Meynier et G. de Saqui-Sannes, *Soc. Pharm. Lyon*, 13 mai 1956.

(4) D. Meynier, *Thèse Doct. Sciences*, 1955.

PHARMACOLOGIE. — *Mise en évidence de l'action excito-ganglionnaire exercée par la sérotonine sur l'intestin isolé*. Note de Mlle **Jeanne Lévy** et Mme **Estéra Michel-Ber** (1), présentée par M. Léon Binet.

La sérotonine (5 HT) exerce, sur des préparations d'intestin isolé ésériné (iléum de Cobaye et duodénum de Rat), une action dépressive dont la nature adrénergique et l'origine ganglionnaire ont pu être mises en évidence. L'hypothèse d'un point d'attaque au niveau des fibres préganglionnaires est émise.

Certains auteurs ont suggéré que la sérotonine (5 HT) exerce une action au niveau des ganglions, notamment Gaddum et Hameed (2) et Robertson (3).

Au cours de nos recherches effectuées pour préciser le mécanisme de l'action que 5 HT exerce sur l'intestin isolé (4), nous avons recherché si, sur des préparations d'intestin isolé (iléum de Cobaye et duodénum de Rat), cette substance exerce des effets excitants au niveau des fibres préganglionnaires.

1° C'est à l'*iléum isolé de Cobaye* que nous nous sommes adressées en premier lieu, car il nous paraît être le meilleur réactif pour mettre en évidence une telle action (5).

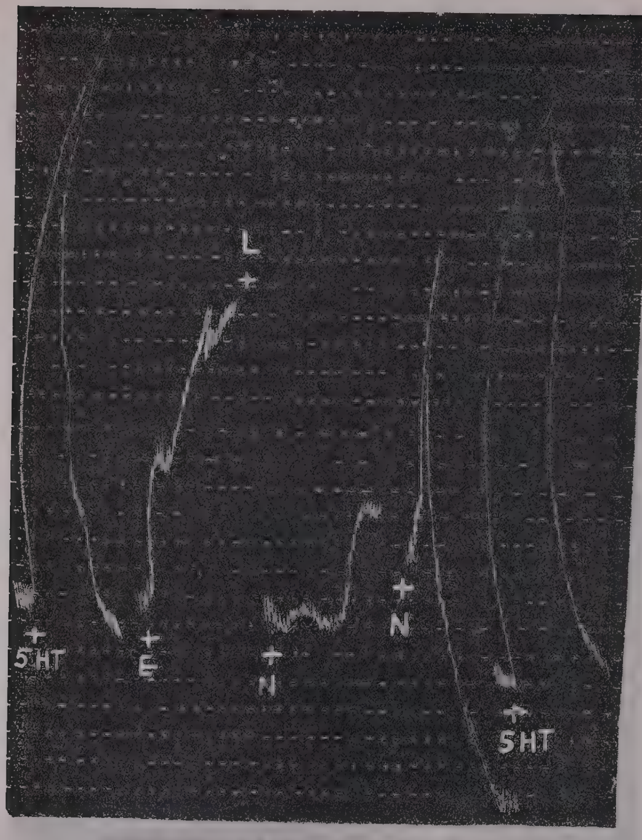
En présence de sulfate d'ésérine ($2,5.10^{-8}$) l'action spasmogène (6) provoquée par 5 HT ($2,5.10^{-7}$) se transforme en action dépressive prolongée, précédée d'une très faible action contracturante (*fig.*) qualitativement comparable à celle qu'exerce le chlorhydrate de nicotine (5.10^{-7}) dans les mêmes conditions expérimentales.

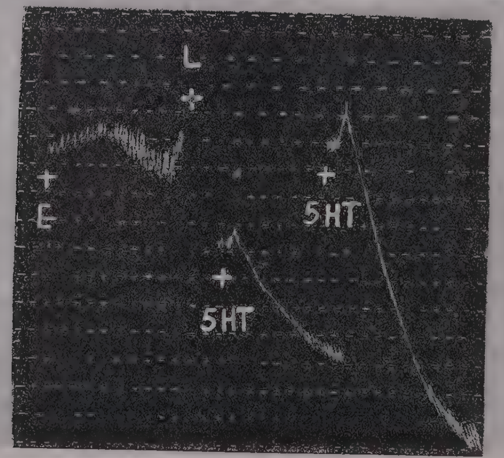
Cette action dépressive est supprimée, d'une part, par le dibromure d'hexaméthonium (5 à 10.10^{-6}), d'autre part, par le chlorhydrate d'yohimbine (5.10^{-6}).

Ces faits expérimentaux plaident en faveur, respectivement, de l'origine ganglionnaire de l'action exercée par 5 HT dans ces conditions et de son caractère adrénergique.

Un effet « indirect » de 5 HT, par mise en liberté d'acétylcholine, a été invoqué par Robertson (3) qui se fonde sur une potentialisation de l'action spasmogène de cette substance sur l'iléum de Lapin en présence d'anticholinestérasique, potentialisation similaire à celle qui est obtenue avec la nicotine.

Un mécanisme analogue peut être admis pour préciser un des points





Tracé réduit de moitié.

Iléum isolé de Cobaye maintenu en survie dans 40 cm³ de tyrode.
En 5 HT administration de 10 µg de sulfate double de 5-hydroxytryptamine, créatinine.
En E administration de 1 µg de sulfate d'ésérine.
En N administration de 20 µg de chlorhydrate de nicotine.

d'attaque de 5 HT sur l'iléum de Cobaye. Nous admettons que la sérotonine, de même que la nicotine ([5]), exerce une partie de ses effets au niveau des fibres préganglionnaires, en mettant en liberté de l'acétylcholine qui, préservée de l'hydrolyse par l'ésérine, facilite la transmission nerveuse au niveau de la synapse ganglionnaire et permet l'excitation ultérieure des fibres post-ganglionnaires adrénergiques.

2° Sur le *duodénum isolé de Rat*, les mêmes phénomènes ont pu être mis en évidence, quoique moins régulièrement et dans des conditions expérimentales différentes.

5 HT n'exerce une action dépressive durable (précédée d'une action contracturante), sur l'organe ésériné, qu'à des concentrations élevées (5 à 10.10^{-6}) et en présence du diéthylamide de l'acide lysergique ($2,5.10^{-7}$).

La nature de cette action est adrénergique, puisqu'elle est supprimée par le chlorhydrate de yohimbine (5.10^{-6}); elle est d'origine ganglionnaire, puisqu'elle est supprimée par le dibromure d'hexaméthonium (1.10^{-5}); elle s'exerce au niveau des fibres préganglionnaires, puisqu'elle n'apparaît qu'en présence d'ésérine et qu'elle est supprimée ([7]) par le chlorhydrate de procaïne (5.10^{-6}).

([1]) Avec la collaboration technique de Mme Laja Liblau.

([2]) *Brit. J. Pharmacol.*, 2, 1954, p. 240.

([3]) *J. Physiol.*, Londres, 125, 1954, p. 37.

([4]) J. Lévy et E. Michel-Ber, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3007.

([5]) J. Lévy et E. Michel-Ber, *J. Physiol.* Paris, 45, 1953, p. 687.

([6]) La 5 HT exerce, sur l'iléum isolé de Cobaye, le plus souvent, une action spasmogène de courte durée, car l'intestin se décontracte avant le lavage. Parfois, cette décontraction amène le tonus à un niveau plus bas que le tonus normal, si bien que 5 HT semble exercer une action biphasique, contracturante, puis dépressive.

([7]) J. Lévy et E. Michel-Ber, *J. Physiol.*, Paris, 47, 1955, p. 569.

VIROLOGIE. — *Propagation du virus de la fièvre aphteuse en culture de tissu.* Note (*) de MM. **Horst Georg Petermann**, **Robert Lang** et **Czeslaw Mackowiak**, présentée par M. Gaston Ramon.

Depuis cinq ans, l'Institut français de la Fièvre aphteuse utilise la technique publiée par H. S. Frenkel ([1]), pour la production du virus aphteux à l'échelle industrielle ([2]). Ce procédé permet le développement du virus sur cellules d'épithélium lingual en survie. Comme nous avons, par ailleurs, appliqué à l'étude de différents virus la méthode de culture sur cellules en multiplication, il nous a semblé intéressant de rédiger une Note préliminaire, résumant nos travaux en cours sur la fièvre aphteuse.

A ce sujet, ont paru récemment des publications, l'une de R. F. Sellers ([3]),

relative à l'emploi des reins d'embryons de bovins, des reins de veau et de porc, l'autre de Bachrach et ses collaborateurs (4), relative à l'utilisation des reins de veau et de porc.

Nous sommes partis de différents tissus : reins de porcelet, reins d'embryon de veau, reins de veau et amnios bovin. Notre but, considéré du point de vue culture de tissu, fut d'obtenir une couche cellulaire se formant rapidement, régulièrement, et exempte de fibroblastes. Bien qu'au premier abord, les cellules amniotiques nous aient semblé pouvoir remplir ces conditions, nous avons mené parallèlement et à titre comparatif, leur culture avec la culture de tissu de rein d'embryon de veau et de rein de veau. Les reins de porcelet étant difficiles à obtenir, nous les avons abandonnés pour cette étude.

Les reins de veau et les reins d'embryon de veau ont été préparés selon la technique de Dulbecco (5) et J. S. Youngner (6); l'amnios selon la technique de Zitcer et ses collaborateurs (7). Les milieux étaient à base de lactalbumine, sérum de veau et solution de Hanks pour les cellules rénales et de lactalbumine, sérum de veau, solution de Hanks et liquide amniotique pour les cellules amniotiques. Le virus de départ était le virus *O Normandie*, passé plusieurs fois sur veau nouveau-né après césarienne. Jusqu'à maintenant, nous avons réalisé douze passages consécutifs sur les trois tissus mentionnés.

Résultats.

Passages.	Tissu.	Titre sur souriceaux ID_{50}/cm^3.
1er	Rein de veau	$> 10^{-4,00}$
	Rein d'embryon	$> 10^{-4,00}$
	Amnios	$> 10^{-4,00}$
3e	Rein de veau	$10^{-5,62}$
	Rein d'embryon	$> 10^{-5,00}$
	Amnios	$> 10^{-5,00}$
6e	Rein de veau	$10^{-7,00}$
	Rein d'embryon	$10^{-6,16}$
	Amnios	$10^{-5,40}$
9e	Rein de veau	$10^{-6,50}$
	Rein d'embryon	$10^{-6,16}$
	Amnios	$10^{-6,00}$
12e	Rein de veau	$10^{-6,00}$
	Rein d'embryon	$10^{-6,51}$
	Amnios	$10^{-5,75}$

Les cultures ont été effectuées en tubes roulants, flacons de Roux, flacons de culture de 4 l et sur boîtes de Pétri. Pour tous les passages de virus, nous avons gardé comme témoins des tubes et des récipients sans virus et d'autres ensemencés avec du virus inactivé. Le virus de départ filtré sur

plaques Seitz E. K. S. (8) a été employé à une dilution de 10^{-3} pour l'ensemencement des cultures et son titre sur souriceaux était de $10^{-6,5}$ ID_{50}/cm^3 (9). Les passages suivants ont été faits avec le virus dilué à 10^{-1} et provenant de passages antérieurs.

Une partie de ces titrages a été accompagnée par le « plaque forming test » (10) en boîtes de Pétri. Le nombre de plaques produites était toujours proportionnel aux dilutions de virus employées. Mais le titre en PFU (11) était inférieur au titre ID_{50}/cm^3 sur souriceaux. Nous expliquons cela par le fait que nous colorons au rouge neutre nos boîtes de Pétri — en général de 18 à 20 h après l'ensemencement — au moment même où nous récoltons le virus dans les tubes et les flacons.

Le contrôle de spécificité du virus de chaque passage a été fait par fixation du complément.

En conclusion, nos travaux jusqu'à ce jour sembleraient en faveur de l'emploi des cellules de reins de veau pour une production de virus à grande échelle, étant donné leur rendement supérieur en cellules trypsinées. Ces cellules sont, d'autre part, moins exigeantes et plus faciles à mettre en culture. Néanmoins, elles sont désavantagées, par rapport aux cellules amniotiques, par leur croissance ralentie et la présence de fibroblastes. Effectivement, les cellules amniotiques trypsinées commencent à former des plaques de nouvelles cellules dès la quatorzième ou la seizième heure, et nous avons déjà pu les ensemencer avec le virus le quatrième ou cinquième jour après trypsination et mise en culture.

Quant aux cellules de reins d'embryon de veau, nous avons observé que si elles permettent de bien cultiver le virus, elles n'en sont pas moins de préparation beaucoup plus laborieuse et qu'elles développent davantage de fibroblastes.

(*) Séance du 24 septembre 1956.

(1) *Bull. Off. Int. Epiz.*, 28, 1947, p. 155; *Amer. J. Vet. Res.*, 11, 1950, p. 371.

(2) C. Mackowiak et H. Girard, *Rev. Immunol.*, 17, 1953, p. 224.

(3) *Nature*, 176, 1955, p. 547.

(4) H. L. Bachrach, W. R. Hess et J. Callis, *Science*, 122, 1955, p. 1269.

(5) R. Dulbecco et M. Vogt, *J. Exp. Med.*, 99, 1954, p. 167.

(6) *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 85, 1954, p. 202.

(7) E. Zitcer, J. Fogh et T. Dunnebacke, *Science*, 122, 1955, p. 30.

(8) Les plaques Seitz E. K. S. sont des plaques filtrantes et stérilisantes.

(9) ID_{50}/cm^3 : Expression en unités 50 % par centimètre cube de la dose infectante.

(10) Plaque forming test : Test par lequel on met en évidence la destruction des cellules par le virus.

(11) PFU : Unités conventionnelles pour exprimer les résultats du « plaque forming test », en anglais : plaque forming unit.

BACTÉRIOLOGIE. — *Uniformité et diversité biochimiques des lysotypes du bacille typhique*. Note de MM. **Pierre Nicolle**, **Jean-François Vieu** et Mmes **Radmilla Skalova** et **Jacqueline Brault**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

L'utilisation concomitante de la lysotypie et de la classification biochimique de Kristensen pour 4363 cultures de *S. typhi* de provenances très diverses, a permis de reconnaître des lysotypes biochimiquement hétérogènes (d'une grande importance épidémiologique) et des lysotypes biochimiquement homogènes. La stabilité biochimique naturelle de certains lysotypes (M) contraste avec leur variabilité expérimentale.

La classification biochimique proposée par Kristensen (1938) pour *Salmonella typhi*, divise cette espèce en trois chimiotypes suivant leur aptitude à utiliser le xylose et l'arabinose; les deux premiers types (I = xylose +, arabinose —; II = xylose —, arabinose —) sont fréquemment rencontrés, alors que le type III (xylose +, arabinose +) est beaucoup plus rare. L'existence d'un quatrième chimiotype (type IV = xylose —, arabinose +), admise par de Blasi et Buogo (1952), ne nous paraît pas entièrement démontrée.

L'importance de ces chimiotypes en épidémiologie de la fièvre typhoïde a déjà été admise par Olitzki (1949), Jude et Nicolle (1949), Buczowski et coll. (1950), Felix et Anderson (1951), Pavlatou et Nicolle (1953) et discutée par de Blasi et Buogo (1952). Il nous paraît d'un grand intérêt, pour chaque souche de bacille typhique, d'adjoindre à la détermination du type bactériophagique (lysotypie) l'épreuve biochimique sur le xylose et l'arabinose.

Bien que la stabilité de ces divers chimiotypes semble moins marquée *in vitro* que dans la nature et que le passage d'un type à l'autre ait pu être observé, soit par sélection de mutants (Kristensen, 1943, 1955), soit par transduction au moyen d'un phage Vi (Baron et coll., 1953, 1955), il n'en reste pas moins que la constance des caractères biochimiques de certains lysotypes dans les conditions naturelles est frappante.

A mesure que notre étude s'est développée, il nous a paru de plus en plus nécessaire de tenir compte des chimiotypes comme complément indispensable de la lysotypie.

L'étude de l'action sur le xylose et l'arabinose de 4363 souches de *Salmonella typhi* reçues au Centre Français de Lysotypie, de mai 1953 à avril 1956, et provenant de 26 pays situés dans les cinq parties du monde, nous permet de confirmer et d'étendre nos conclusions antérieures.

I. Dans tous les cas où la notion de foyer épidémique a pu être établie avec certitude, les bacilles isolés appartenaient non seulement au même type bactériophagique, mais aussi au même type biochimique.

II. L'étude de la distribution des chimiotypes parmi les cultures de chaque lysotype, montre que, en dehors des types B_1, B_3, C_5, C_6, D_5, E_1b, E_2, E_5, E_6,

E_7, E_8 [1], E_9, F_2, H, K, 25, 26, 27, 32, 34, 36, 37 et 38 pour lesquels le nombre des souches examinées était trop faible) il est possible de distinguer parmi les lysotypes ceux qui sont homogènes dans leur activité sur le xylose et l'arabinose et ceux qui ne le sont pas.

a. Lysotypes hétérogènes. — Ils peuvent ne comporter que les deux chimiotypes les plus répandus (I et II) en proportions variables; la prépondérance relative du type I s'observe pour les lysotypes L_2(81,8 %), N(55,3 %), T(69,9 %), 29(64,8 %) et pour les groupes I + IV(66,6 %) et Vi négatif (69,4 %); celle du type II pour les lysotypes B_2(92,3 %), C_3(71,5 %) [2], D_6(61,1 %) et 28(80 %). Mais plusieurs lysotypes réunissent des souches appartenant à 3 ou 4 chimiotypes : c'est le cas de D_1(I : 96,4 % ; II : 2,5 % ; III : 1 %), de A(I : 47,2 % ; II : 51,8 % ; III : 0,7 % ; IV : 0,3 % ; de O(I : 7,8 % ; II : 90,3 % ; III : 0,9 % ; IV : 0,9 %) et du groupe des cultures Vi dégradées (I : 50,6 % ; II : 48,7 % ; III : 0,47 % ; IV : 0,15 %).

b. Lysotypes homogènes ou presque homogènes. — A l'opposé du groupe précédent, un seul type biochimique y est représenté ou bien il est fortement prépondérant : soit le type I pour les lysotypes C_1, C_2 [3], C_4, D_2, D_4, $E_1\,a$, E_3, E_4, F_1, G, J, L_1 et 35; soit le type II pour le lysotype M. Le comportement biochimique des cultures de ce dernier lysotype est particulièrement intéressant : l'examen de 163 souches du lysotype M provenant de régions géographiquement très dispersées (Canada, Pérou, Iran, Vietnam, Japon, Cuba) mais présentant un facteur ethnique commun (présence d'Extrême-Orientaux), a révélé que toutes appartenaient au biotype II.

Cette constance du caractère xylose — du lysotype M dans les conditions naturelles est d'autant plus remarquable qu'il n'y a aucune incompatibilité entre ce lysotype et le chimiotype I : comme nous l'avons vu plus haut, il est en effet possible d'obtenir expérimentalement des bacilles typhiques du lysotype M utilisant le xylose dans les conditions définies par Kristensen.

(1) E_8 = ancien 31 de Wilson et Edwards (Felix, nov. 1955),
(2) C_3 = ancien 33, ou C_3 de Desranleau (Felix, nov. 1955).
(3) C_3 = ancien 30 d'Anderson (Felix, nov. 1955).

La séance est levée à 15 h 55 m.

L. B.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 9 juillet 1956.)

Note présentée le 2 juillet 1956, de MM. *Pierre Maroni* et *Jacques-Émile Dubois*, Étude quantitative des variations du spectre d'absorption ultraviolet des cétones saturées aliphatiques en fonction de la structure : calcul de la longueur d'onde du maximum :

Page 139, *intervertir l'ordre des figures.*